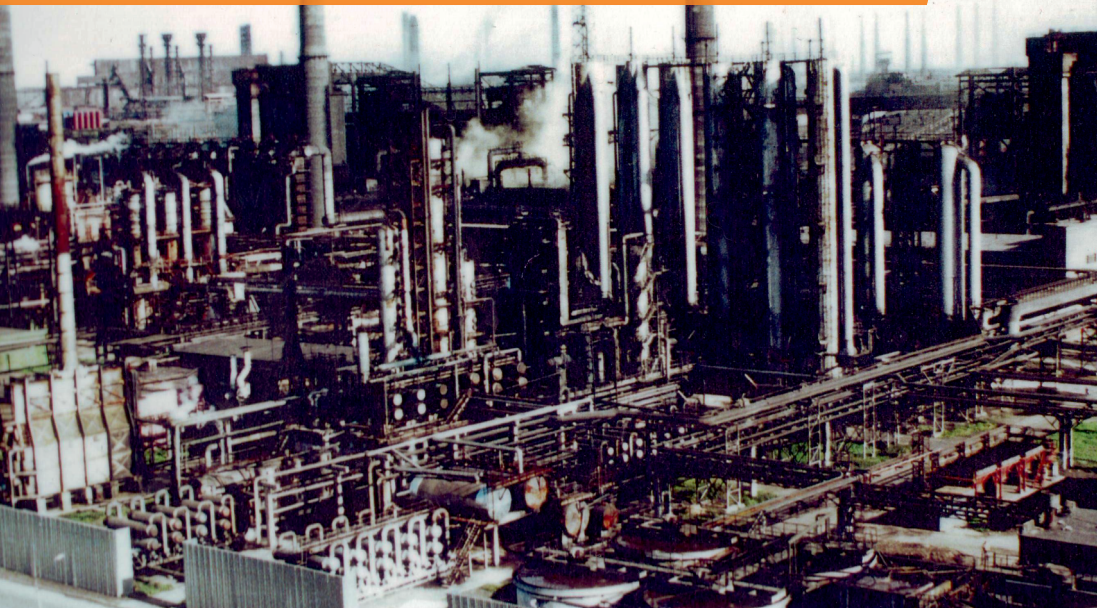


**Т. М. САБИРОВА**

# ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ УЛАВЛИВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Учебное пособие





МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Т. М. Сабирова

# ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ УЛАВЛИВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Учебное пособие

Рекомендовано  
методическим советом Уральского федерального университета  
в качестве учебного пособия для студентов вуза, обучающихся  
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2018

УДК 662.74:502.174(075.8)

ББК 35.512.303я73

С12

**Рецензенты:**

лаборатория улавливания химических продуктов коксования  
Восточного научно-исследовательского углехимического института  
(и. о. заведующего лабораторией кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник Г. Д. Третьякова;  
В. А. Титушкин, кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории переработки каменноугольной смолы  
Восточного научно-исследовательского углехимического института

**Научный редактор**

Н. А. Третьякова, кандидат химических наук, доцент  
(Уральский федеральный университет)

**Сабирова, Т. М.**

С12      Основы технологии улавливания и переработки химических  
продуктов коксования : учеб. пособие / Т. М. Сабирова ; [науч.  
ред. Н. А. Третьякова] ; М-во образования и науки Рос. Феде-  
рации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,  
2018. — 154 с.

ISBN 978-5-7996-2343-2

В учебном пособии кратко изложена суть основных переделов коксохи-  
мических предприятий в части улавливания, переработки и использования  
продуктов коксования в народном хозяйстве, позволяющая получить необхо-  
димые знания для начала работы специалиста в этой отрасли и дальнейшего  
углубленного изучения предмета.

Предназначено для студентов бакалавриата, изучающих дисциплины,  
связанные с переработкой твердых природных энергоносителей.

УДК 662.74:502.174(075.8)

ББК 35.512.303я73

*На обложке:*

цех улавливания химических продуктов коксования  
металлургического комбината

ISBN 978-5-7996-2343-2

© Уральский федеральный университет, 2018



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология улавливания и переработки химических продуктов коксования — это сложный многостадийный процесс, отличающийся в мировой практике многообразием реализованных вариантов и постоянно совершенствующийся.

Химические продукты коксования имеют большое значение как источник сырьевой базы для химической и других отраслей промышленности, что обусловлено масштабностью коксохимического производства, широким ассортиментом выпускаемой продукции и, в ряде случаев, ее уникальностью.

Коксохимические продукты используются в качестве промежуточных продуктов для анилиноокрасочной промышленности, связующих в производстве электродов, шпалопропиточного масла, строительных материалов, сырья для производства технического углерода (сажи), удобрений, пестицидов (коллоидной серы и др.), лекарственных препаратов, базовых продуктов в производстве полимеров и т. д.

Назначение учебного пособия — из большого объема накопленных теоретических и практических знаний выделить основы, необходимые для формирования у будущих специалистов общего представления об особенностях технологических процессов улавливания и переработки химических продуктов коксования.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой обучения уровня бакалавриата по направлению подготовки «Химическая технология».

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

АВОГ	— аппарат воздушного охлаждения газа
АВОМ	— аппарат воздушного охлаждения масла
БТК	— бензол — толуол — ксилол (фракция сырого бензола)
БУ	— бензольные углеводороды
БХО	— биохимическая очистка
БХУ	— биохимическая установка
ГДМ	— газодувная машина (экстаустер, нагнетатель)
ДАФ	— диаммонийфосфат
ИКС	— инден-кумароновая смола
КГ	— коксовый газ
КГХ	— конечный газовый холодильник
КУ	— каменноугольный
КУС	— каменноугольная смола (смола)
КХ	— коксохимический
КХП	— коксохимическое производство
МАФ	— моноаммонийфосфат
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПАС	— пароаммиачная смесь
ПАУ	— полициклические ароматические углеводороды
ПГХ	— первичный газовый холодильник
ПО	— пиридиновые основания
СА	— сульфат аммония
СБ	— сырой бензол
СВГ	— сероводородный газ
СПЦ	— смолоперерабатывающий цех
ХПК	— химические продукты коксования
ЦУ	— цех улавливания

# 1. ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

## 1.1. Характеристика твердых природных энергоносителей

К твердым природным энергоносителям (горючим ископаемым) относятся торф, горючие сланцы, каменные и бурые угли. В настоящее время торф не считают горючим ископаемым в связи с большей целесообразностью его применения в сельском хозяйстве.

Горючий сланец — полезное ископаемое из группы твердых каустобиолитов, состоит из преобладающих минеральных и органических частей (кероген), содержание последней от породы колеблется в пределах от 10 до 70 % (масс.). Считается, что сланцы образовались сотни миллионов лет назад на дне моря из остатков планктона.

При нагреве сланцев без доступа воздуха (сухая перегонка) образуются жидкие и газообразные углеводороды (20–70 % от первоначальной массы). Жидкие углеводороды представляют собой сланцевое масло — смолу, которая близка по составу нефтяным углеводородам и, по сути, может считаться нетрадиционной (сланцевой) нефтью.

По ориентировочным расчетам общемировые потенциальные запасы горючих сланцев превышают 450 трлн т. Из сланцев добывают нефть и газ. Самые мощные месторождения расположены в Бразилии («Ирати») и США («Грин-Ривер»). Крупные месторождения горючих сланцев находятся на территории России, Эстонии, Беларуси, Казахстана и Узбекистана.

В РФ запасы горючих сланцев оцениваются в 1,9 трлн т. После распада СССР многие шахты и карьеры сланцевой отрасли из-за нерентабельности были закрыты. В настоящее время незначительный объем добываемых в России горючих сланцев поставляется на электростанции Эстонии.

Добычу керогеновой (сланцевой) нефти ведут с помощью термического воздействия на кероген, которое может проводиться двумя способами: 1) обычным шахтным с последующей перегонкой; 2) добычей в пласте, когда нагревание производится непосредственно под землей. При сгорании горючие сланцы выделяют тепло, а при термическом разложении — горючие газы, подсмольные воды и сланцевое масло, которое является аналогом тяжелой нефти и используется как топливо вместо мазута. Оба процесса сопровождаются образованием золы.

**Б у р ы й у г о л ь** — это наиболее молодой из ископаемых углей, образовавшийся из торфа. Он содержит 65–70 % углерода и 20–43 % воды, имеет низкую теплоту сгорания из-за высокого содержания воды. Содержание летучих веществ в буром угле составляет около 50 %.

**Переработка бурого угля.** Бурый уголь является менее ценным, чем каменный. Однако месторождений бурого угля на планете больше, чем каменного и залегает он на меньшей глубине. Высокое содержание влаги и мелочи затрудняет сжигание бурого угля в бытовых печах и котлах коммунальных котельных. Тем не менее черный лигнит (суббитоминозный бурый уголь) является одним из самых применяемых видов энергетического топлива на электростанциях, в теплоэнергетике и промышленном производстве.

Бурый уголь используется в качестве химического сырья для получения жидкого топлива, разных синтетических веществ, удобрений и газа, а в брикетированном виде — для коммунальных нужд. Извлеченные из бурого угля вещества — гуматы считаются хорошим органическим удобрением для черноземов. Синтетический или генераторный газы (смесь CO и H<sub>2</sub>) являются идеальным сырьем для производства продуктов органической химии, в том числе, различных видов моторного топлива второго поколения.

**К а м е н н ы й у г о л ь** — это наиболее значительное по сырьевой ценности твердое горючее ископаемое, представляющее собой осадочную породу, образовавшуюся при разложении остатков растений (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также первых голосеменных растений). Основная часть добываемых в настоящее время каменных углей образовалась примерно 300–350 миллионов

лет тому назад. В среднем сжигание 1 кг угля приводит к выделению 2,93 кг CO<sub>2</sub> и позволяет получить 23–27 МДж (6,4–7,5 кВт · ч) энергии или, при КПД 30 % — 2,0 кВт · ч электричества. Ископаемые угли отличаются друг от друга соотношением слагающих их компонентов, определяющим их теплоту сгорания. Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, колеблется в пределах от 75 до 95 %.

Для характеристики твердых горючих ископаемых, как сырья для термической переработки, разработаны показатели, каждый из которых количественно описывает определенный признак, отличающий данное топливо от других. По совокупности таких показателей прогнозируют его возможное поведение в условиях термической переработки, пригодность к использованию в определенном технологическом процессе, а также выход, состав и свойства получаемых продуктов в зависимости от условий процесса.

В табл. 1 приведен список стран, наиболее значимых по запасам каменных и бурых углей по состоянию на 2013 г.

*Таблица 1*

### **Характеристика мировых запасов углей**

Страна	Запасы каменного угля, млн т	Запасы бурого угля, млн т	Всего запасы угля	
			млн т	%
США	108 501	128 794	237 295	26,62
Россия	49 088	107 922	157 010	17,61
КНР	62 200	52 300	114 500	12,84
Австралия	37 100	39 300	76 400	8,57
Индия	56 100	4 500	60 600	6,80

По добыче угля первое место в мире занимает Китай — 3 680 млн т (46,6 %); второе — США — 892,6 млн т (11,3 %); третье — Индия — 605,1 млн т (7,66 %). Россия находится на шестом месте — 347,1 млн т (4,4 %).

**Переработка каменного угля.** В XIX и начале XX в. каменный уголь был основным источником энергии и химического сырья.

В 1960 г. он обеспечивал около половины мирового производства энергии, однако уже к 1970 г. его доля в этих отраслях упала до одной трети. Начиная с 30-х гг. и особенно в 40–70-е гг. XX в. на первое место в топливно-энергетическом балансе России и развитых зарубежных стран вышли нефть и природный газ. Их преимущества перед углем заключаются в следующем:

- в отсутствии балласта, а именно, в низкой зольности и воды;
- большей теплоте сгорания и лучшей транспортабельности;
- возможности быстрого наращивания производства жидких топлив и химического сырья с меньшими, чем при использовании угля, затратами.

Однако в связи с увеличением стоимости нефти и постепенным истощением наиболее богатых ее источников в 80–90-е гг. XX в. начался период реализации новых многотоннажных технологических процессов переработки угля и других твердых горючих ископаемых. Доля угля в топливном балансе вновь начала возрастать, наряду с развитием работ по производству из него новых продуктов, включая жидкие синтетические и газообразные топлива.

С учетом предмета данного курса изучаемые процессы химической технологии посвящены улавливанию и переработке продуктов, получаемых в процессе термической переработки каменного угля без доступа воздуха — коксования.

## **1.2. Особенности термопереработки каменного угля коксованием**

При постепенном нагревании угольной шихты в печах без доступа воздуха до 500–600 °С (режим полукоксования) происходит выделение из угля первичных продуктов разложения в виде паров и газов. При этом сначала испаряется влага шихты, затем уголь начинает размягчаться, плавиться и снова затвердевает. При дальнейшем нагревании (высокотемпературное коксование) выделившиеся в камерах печей первичные продукты разложения угля под действием температур 1 000–1 100 °С претерпевают ряд последующих превращений, образуя вторичные продукты разложения угля, являющиеся типичными для этого процесса.

В результате коксования в камерах коксовых печей остается кокс, а летучие химические продукты в виде сложной парогазовой смеси, называемой коксовым газом (КГ), поступают в газосборник. При последующем охлаждении и обработке КГ из него извлекаются смола, аммиак, цианистый водород, сероводород, нафталин, сырой бензол, вода и др.

Происхождение воды в процессе коксования имеет двойственную природу. Большая часть воды — это испарившаяся влага угольной шихты, загруженной в печь, а меньшая часть — это вода, образующаяся в результате высокотемпературного разложения (пиролиза) и превращения органического вещества угля. Эту влагу называют пирогенетической.

Важным показателем углей, отличающим их друг от друга, является выход летучих веществ, образующихся при их нагревании без доступа воздуха по определенной методике. Установлено, чем моложе уголь, тем больше у него выход летучих веществ, а также большее содержание внутренней влаги.

### ***1.2.1. Состав и выход летучих продуктов коксования***

Выход и состав летучих продуктов зависит от условий термической переработки и природы коксуемых углей. Средний выход основных продуктов коксования следующий, % (масс.):

— кокс	73–78;
— КГ (после очистки)	16–18;
— смола	2,5–4,5;
— пирогенетическая влага	2–4;
— сырой бензол	0,8–1,1;
— сернистые соединения	0,2–1,5;
— аммиак	0,25–0,4.

### ***1.2.2. Исходный состав примесей в коксовом газе***

Выделившийся из печей КГ до переработки называется прямым и содержит следующее количество основных веществ, г/м<sup>3</sup> (20 °С):

— водяных паров	250–450;
-----------------	----------

— паров смолы	80–150;
— ароматических углеводородов	22–45;
— аммиака	5–13;
— цианистых соединений	0,5–3,0;
— пиридиновых оснований	0,4–0,6;
— нафталина	5–10;
— сероводорода	5–40;
— соединений серы ( $\text{CS}_2$ , тиофена и др.)	2–2,5.

КГ, прошедший всю очистительную улавливающую аппаратуру КХП, называется обратным и имеет следующий состав, % (об.):

— водород ( $\text{H}_2$ )	54–59;
— метан ( $\text{CH}_4$ )	23–28;
— тяжелые углеводороды ( $\text{C}_n\text{H}_m$ — этан, пропан и др.)	2–3;
— окись углерода ( $\text{CO}$ )	5,5–7;
— двуокись углерода ( $\text{CO}_2$ )	1,5–2,5;
— азот ( $\text{N}_2$ )	3–5;
— кислород $\text{O}_2$	0,3–0,7.

В расчете на 1 т сухой шихты выход КГ, приведенного к нормальным условиям (0 °С и 760 мм рт. ст.), обычно составляет 300–320 м<sup>3</sup>.

В обратном КГ содержится незначительное количество неуловленных веществ: бензола, нафталина, сернистых, цианистых и др., содержание которых регламентируется требованиями потребителей.

### 1.3. Основные способы улавливания химических продуктов коксования

По массе среди продуктов коксования коксовый газ (КГ) занимает второе место после кокса и первое среди летучих продуктов. Технология улавливания и переработки химических продуктов коксования заключается в охлаждении и обработке большого объема насыщенного парами воды токсичного и взрывоопасного КГ, находящегося под давлением, незначительно отличающимся от атмосферного.

Отсос и транспортирование КГ осуществляются центробежными газодувными машинами (ГДМ), работающими либо



от электроприводов, либо от паровых турбин. Известно несколько вариантов (А, Б, В) технологических схем, отличающихся последовательностью обработки КГ, основные из них схематично показаны на рис. 1 [2, с. 225].

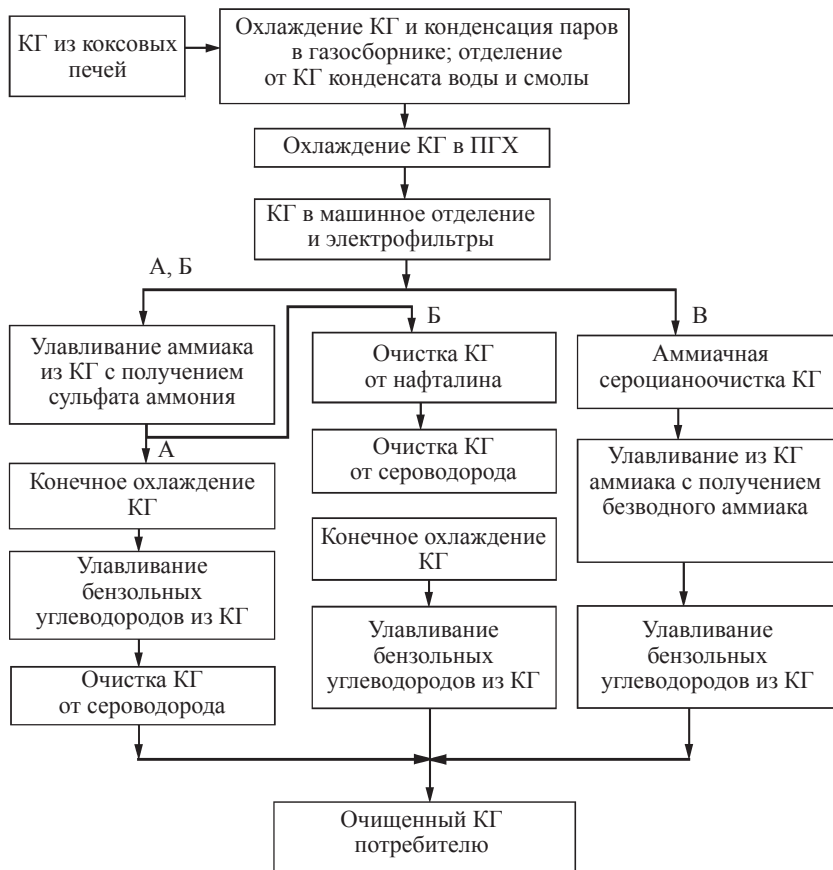


Рис. 1. Основные варианты схем обработки прямого КГ

Отделения обработки КГ являются крупными потребителями технической воды, расходуемой в основном на охлаждение через стенку:

— КГ в первичных газовых холодильниках (ПГХ);

— воды грязного оборотного цикла конечного охлаждения КГ (ГОЦ КГХ);

— потоков циркулирующих растворов и конденсацию паров в цехах улавливания аммиака, сероцианоочистки и улавливания бензольных углеводородов.

Представление о количестве отводимого при охлаждении КГ тепла дают потери воды, испаряющейся в атмосферу при охлаждении ее в градирнях. Летом они выше и находятся в пределах 0,42–0,55 м<sup>3</sup>/т кокса, а зимой ниже — 0,30–0,39 м<sup>3</sup>/т кокса, что составляет до 1,5 % (об.) от количества охлаждающей воды, циркулирующей в оборотном цикле водоснабжения. Кроме этого, около 0,10–0,13 м<sup>3</sup> воды на 1 т кокса теряется в виде брызг (каплеунос) в градирнях и еще 0,05 м<sup>3</sup>/т выводится из цикла оборотного водоснабжения для предотвращения накопления солей в оборотной воде.

#### **1.4. Производство кокса без улавливания химических продуктов коксования**

С ростом потребности в энергоносителях и с возрастанием глубины переработки нефти при получении из нее ряда продуктов, аналогичных коксохимическим, появился и стал востребованным в ряде зарубежных стран (США, Китай, Индия, Бразилия и Австралия) способ производства кокса в печах без улавливания химических продуктов коксования. Коксовые печи такого типа отличаются снижением как капитальных затрат на выпуск продукции, так и выбросов загрязнителей в окружающую среду при загрузке шихты в камеру коксования.

Общей особенностью разных типов коксовых печей, работающих по данной технологии, является то, что процесс коксования происходит за счет сжигания газообразных продуктов, поставляемых со стороны, а также образующихся в процессе коксования. Если при традиционном коксовании для отопления коксовой батареи используется очищенный газ (коксовый, доменный или их смесь), то в данной технологии, наряду с газом, сжигаются и все химические продукты, образующиеся в процессе коксования.

Полное сгорание всех газообразных продуктов коксования позволяет расширить спектр марок углей, используемых в составе шихты, т. е. включить в нее слабо- и даже некокующиеся марки. Кроме этого, такие коксовые батареи генерируют большой объем дымовых газов с высокой температурой, что позволяет получать энергию как продукт коксования.

Тем не менее в настоящее время технология производства кокса с выработкой химических продуктов коксования является наиболее широко распространенной в мире, в том числе в РФ, где пока не используется коксование без улавливания химических продуктов. Поэтому изучение традиционного курса «Улавливание и переработка химических продуктов коксования» остается актуальным.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общая характеристика твердых природных энергоносителей, особенности их термообработки и направления использования.
2. Процессы, протекающие при термообработке углей. Состав и выход летучих продуктов коксования.
3. Варианты промышленных способов улавливания и переработки химических продуктов коксования.

## **2. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА**

Функционирование практически всех цехов коксохимического производства (КХП) обеспечивают машинное отделение и отделение конденсации.

### **2.1. Назначение и функции машинного отделения**

Машинное отделение предназначено для равномерного отсоса КГ из газосборников коксовых печей, перемещения его через все трубопроводы и аппараты отделения улавливания и передачи его повысительной станции или потребителям с помощью газодувных машин (газодувки, нагнетатели, эксгаустеры).

Двигатель газодувных машин (ГДМ) устанавливается на одном валу с машиной. Газопровод и аппаратура, расположенные перед ГДМ (на всасе), находятся под разрежением (4–6 кПа), а после ГДМ (на нагнетании) — под избыточным давлением 27–30 кПа.

Производительность ГДМ может быть 120 тыс. м<sup>3</sup>/ч и выше. На выходе с КХП коксовый газ должен иметь избыточное давление 4–6 кПа. За счет работы ГДМ происходит нагрев КГ на 6–15 °С. Наряду со своей основной функцией, ГДМ обеспечивают выделение из КГ в центробежном поле до 60–80 % (масс.) паров воды и аэрозолей смолы, выносимых из отделения первичного охлаждения.

Равномерное и полное отсасывание КГ от коксовых печей обеспечивается автоматическим поддержанием заданного разрежения перед ПГХ регуляторами. При паровом приводе ГДМ регуляторы передают управляющий импульс на клапан подачи пара в паровую турбину, а при электрическом приводе — прикрывают (приоткрывают) задвижку на всасывающем газопроводе или байпасе нагнетателя.

Колебания давления в газовом тракте при налаженной системе регулирования обычно не превышают 0,1–0,2 кПа, что достаточно для всего газового тракта, кроме узла газосборника. Точность регулирования давления в газосборнике должна быть не менее 10–20 Па. Поэтому непосредственно за газосборником на отводном от печей газопроводе устанавливают самостоятельный дроссельный клапан, соединенный с самостоятельным регулятором. К работе ГДМ предъявляются строгие требования, так как от них зависит работа коксовых печей и химических цехов, а также снабжение потребителей КГ. Для надежной работы машинного отделения необходимо иметь:

- 1) резервные ГДМ и ротор, законсервированные должным образом и всегда готовые к запуску для замены вышедших из строя;
- 2) постоянно работающую систему смазки подшипников и сопряженную систему охлаждения циркулирующего масла;
- 3) систематически контролируемую систему стока конденсата из ГДМ и прилегающих к ним участков газопроводов;
- 4) сигнальные устройства, предупреждающие об аварийном прекращении подачи масла на охлаждение подшипников и о превышении допустимой температуры подшипников.

Вся работающая газовая аппаратура должна быть герметичной, так как КГ с содержанием воздуха в пределах от 6 до 30 % (об.) взрывоопасен. Все газопроводы и аппараты должны по возможности размещаться вне помещений и иметь надежные гидрозатворы и конденсатоотводчики. В климатических условиях со значительными сезонными перепадами наружных температур трубопроводы должны иметь систему термокомпенсации, а гидрозатворы и конденсатоотводчики — систему обогрева.

## **2.2. Технологическая схема отделения конденсации**

Участок КХП, где осуществляется процесс охлаждения КГ, сопровождающийся образованием трехфазной системы жидкость — газ — твердое вещество, с последующим их разделением в процессе транспортирования, называется отделением конденсации. Вариант технологической схемы отделения конденсации представлен на рис. 2 [1, с. 232].



смеси от парогазовой. С сепаратора водосмолофусовая смесь поступает в отстойники 8, 9, 11, а КГ — в первичные газовые холодильники (ПГХ) 5, где происходит дополнительная конденсация остатков паров смолы и воды, а также охлаждение КГ до 25–35 °С (на ряде предприятий до 40–45 °С). Далее КГ поступает на всасывающую линию ГДМ 6 и далее — в электрофильтр 7.

В КГ после ПГХ 5 остается большое количество тонкодисперсных частиц смолы и воды, поэтому значительная их часть отделяется в центробежном поле ГДМ 6, а остаток — в электростатическом поле электрофильтра 7. Конденсат, отделившийся в ГДМ и электрофильтре, смешивается с основной массой конденсата, образовавшегося в ПГХ, и поступает в сборник 11. В механизированном отстойнике 8, куда поступает сконденсировавшаяся жидкая фаза КГ, за счет разности плотностей происходит разделение надсмольной воды, смолы и фусов. Фусы собираются на дне мехотстойника 8 и с помощью скребкового транспортера выводятся в бункер. По мере его заполнения выгружаются в автосамосвал и вывозятся в цех углеподготовки на утилизацию присадкой к шихте. Надсмольная вода (верхний слой) выводится из отстойника в емкость 9, откуда насосом 10 подается в горловину стояков и газосборник для охлаждения КГ.

Смола (средний слой) отводится в емкость 11, с которой насосом 12 передается на переработку. Избыточная надсмольная вода выводится с оборотного цикла газосборника и подается в аммиачные колонны для отдувки летучего аммиака перед сбросом на БХУ. На пополнение оборотного цикла газосборника подается вода со сборника 11 (конденсат ПГХ).

Таким образом, в отделении конденсации обеспечивается: охлаждение КГ; конденсация паров воды и смолы; отделение воды и смолы от КГ; отделение надсмольной воды от смолы и фусов путем отстаивания; обезвоживание и обеззоливание смолы; непрерывная подача надсмольной воды требуемого напора и количества в коксовый цех на орошение газосборника; передача смолы на склад и в нафталинопромыватели, избыточной надсмольной воды — на очистку, фусов — на утилизационную установку.

## **2.3. Описание основных функций отделения конденсации**

### ***2.3.1. Охлаждение КГ в стояках и газосборнике (контактное)***

При охлаждении КГ в стояках коксовых батарей и газосборнике путем орошения горячей надсмольной водой, циркулирующей в оборотной системе, происходит ее частичное испарение, поэтому на выходе из газосборника КГ насыщен влагой ( $15\text{--}30\text{ г/м}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )). В процессе конденсации паров КГ в стояках около 95 % содержащейся в них смолы образует тонкодисперсный смоляной туман, большая часть которого (60–80 %) разрушается при поступлении в газосборник и выводится с надсмольной водой. На выходе из газосборника в КГ содержится,  $\text{г/м}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): 18–30 смолы в виде тумана и 3,5–4,5 в виде паров; 6–9 нафталина в виде паров. В среднем только 15–25 % от ресурсов нафталина поглощается смолой, конденсирующейся в газосборнике.

Таким образом, на стадии охлаждения КГ в газосборнике из него конденсируется большая часть паров воды и тяжелой смолы и незначительная — легкой смолы и нафталина. Количество аэрозольной смолы, поступающей на следующую после газосборника стадию охлаждения в ПГХ, зависит не только от содержания смолы в охлаждаемом КГ, но и от ее количества в надсмольной воде, подаваемой на орошение газосборника. Установлено, что при увеличении содержания смолы в этой воде, например, с 3 до  $19\text{ г/м}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), содержание смолы в виде тумана в КГ возрастает с 14 до  $60\text{ г/м}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а содержание в КГ смолы в виде паров увеличивается лишь с 5 до  $7\text{ г/м}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Поэтому необходимо обеспечивать тщательное отстаивание смолы от надсмольной воды, циркулирующей в оборотном цикле газосборника.

### ***2.3.2. Обеспечение оптимальных условий работы водооборотного цикла газосборника***

Процесс эксплуатации водооборотного цикла газосборника включает:

— отстаивание циркулирующей надсмольной воды от смолы и фусов и поддержание ее температуры в пределах  $70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;



— подачу воды в газосборник на охлаждение КГ и конденсацию содержащихся в нем паров;

— поддержание оптимального солевого состава оборотной воды.

Таким образом, от качества подготовки надсмольных вод зависит эффективность работы водооборотного цикла газосборника, обеспечивающего надежность работы систем орошения клапанных коробок стояков и собственно газосборника. В связи с этим состав оборотной воды строго нормируется и регулируется. Количество твердых веществ в оборотной воде не должно превышать  $150 \text{ мг/дм}^3$ , а жесткость —  $1,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ . С учетом этого одной из серьезных задач отделения конденсации является правильное решение вопросов переработки и использования двух надсмольных вод, образующихся на разных стадиях охлаждения КГ.

Первая вода образуется в газосборнике и включает конденсат паров КГ и воду, подаваемую на охлаждение КГ — орошение газосборника и в стояки. С газосборника эта вода поступает вместе с газом, смолой и фусами в сепаратор для отделения их от газовой фазы и далее в отстойник. После отстаивания от смолы и фусов вода передается в сборник-накопитель, с которого она подается на орошение газосборника, циркулируя по оборотной схеме газосборник — сепаратор — отстойник — сборник-накопитель — газосборник. Расход воды цикла газосборника, циркулирующей в системе, составляет  $6\text{--}7 \text{ м}^3/\text{т}$  угля.

Вторая вода образуется за счет конденсации остаточных водяных паров КГ в ПГХ, причем кроме конденсации паров воды здесь происходит выделение из КГ легкой смолы. Характеристика состава этих двух надсмольных вод приведена в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в воде, используемой для охлаждения газосборника, содержание всех примесей, кроме летучего аммиака, в несколько раз выше, чем во второй воде. Различие между ними в содержании летучего аммиака объясняется тем, что высокая температура и условия испарительного охлаждения КГ в газосборнике не способствуют переходу летучего аммиака в конденсирующуюся здесь воду. В связи с этим он остается в КГ до поступления его в ПГХ, где переходит в конденсат паров, образующих вторую воду.

Таблица 2

**Характеристика воды цикла газосборника и конденсата ПГХ**

КХП востока России	Содержание компонентов, г/дм <sup>3</sup>				
	Летучий аммиак*	Связанный аммиак**	Хлорид- ион	Роданид- ион	Цианид- ионы
Вода газосборника	1,5–2,1	0,6–13,2	0,3–21	0,9–7,9	0,12–1,35
Конденсат ПГХ	10–12	0,1–1,3	0,1–0,8	0,7–1,4	0,09–0,22

\* Летучий аммиак — соли аммония: карбонат, бикарбонат, сульфид и цианид.

\*\* Связанный аммиак — соли аммония: роданид, хлорид, сульфат и роданид.

Таким образом, особенностью газосборниковой воды является высокое содержание хлорида и тиоцианата аммония — нелетучих трудногидролизуемых солей, анионы которых относятся к числу сильнейших активаторов коррозии. В свою очередь, наличие нелетучих солей в конденсате ПГХ объясняется выносом больших объемов аэрозолей из газосборника, а также взаимодействием цианид- и сульфид-ионов в растворах с образованием тиоцианат-ионов (роданидов) по реакции (1):



Из-за частичных потерь газосборниковой воды в атмосферу в результате ее испарения в клапанных коробках стояков и газосборнике происходит увеличение ее солесодержания. Поэтому для предотвращения накопления коррозионно-активных солей из оборотного цикла выводят воды несколько больше, чем образуется в газосборнике. Для пополнения и освежения оборотного цикла используется «вторая вода» — конденсат ПГХ, которая менее засолена нелетучими солями. Использование технической воды строго запрещено, так как приводит к увеличению объема сточных вод.

### **2.3.3. Способы и оборудование для охлаждения КГ в ПГХ (через стенку)**

После охлаждения КГ в газосборнике и отделения водосмолофусовой смеси в сепараторе КГ поступает в ПГХ, в качестве

которых применяются кожухотрубчатые холодильники с горизонтальными или вертикальными трубками. Также применяются и другие способы первичного охлаждения, например, сочетание водного с воздушным охлаждением. Для этого КГ сначала подается в аппараты воздушного охлаждения (АВОГи), где его температура снижается с 80–85 до 65–67 °С, а затем — в кожухотрубчатые холодильники. Это позволяет более чем в три раза уменьшить подачу охлаждающей оборотной воды в ПГХ, хотя при этом появляется дополнительный расход электроэнергии на привод вентиляторов АВОГов.

Охлаждение КГ до регламентированных температур после АВОГов может быть осуществлено не только в трубчатых холодильниках, но и в скрубберах Вентури, являющихся холодильниками непосредственного действия. Целесообразным считается совмещение первичного охлаждения КГ с его очисткой от нафталина путем обработки водосмоляной эмульсией. В табл. 3 приведены сведения об эффективности охлаждения и очистки КГ от смолы и нафталина в аппаратах различных конструкций.

*Таблица 3*

**Влияние конструкции аппаратов на эффективность охлаждения и очистки КГ от нафталина и аэрозолей смолы**

Тип холодильника	Температура КГ, °С		Содержание в охлажденном КГ, г/м <sup>3</sup> (20 °С)		Концентрация нафталина в аэрозолях, % (масс.)
	Вход	Выход	Аэрозолей смолы и нафталина	Паров нафталина	
Воздушного охлаждения (АВОГ)	80	70	26	7,6	14
	81	65	15	7,2	17
С вертикальными трубами	81	40	3,6	2,8	30
	81	30	2,6	1,3	40
С горизонтальными трубами	80	30	2,4	1,3	28
	65	29	2,6	1,3	35
Скруббер Вентури	65	48	1,2	2,8	29
	50	35	0,2	2,1	58

Из табл. 3 видно, что применение скрубберов Вентури позволяет уменьшить вынос аэрозолей нафталина и смолы, но не обеспечивает должного удаления парообразного нафталина.

Для предотвращения в трубном пространстве ПГХ отложений, ухудшающих теплообмен, к чистой оборотной воде, охлаждающей КГ, предъявляются следующие требования:

- временная жесткость — не более 3 мг-экв/дм<sup>3</sup>;
- содержание взвешенных веществ — не более 30 мг/дм<sup>3</sup>.

При эксплуатации ПГХ проводят систематическую очистку поверхности межтрубного пространства от смолы и кристаллов нафталина пропаркой или промывкой каменноугольными маслами или горячей смолой.

#### ***2.3.4. Узел разделения воды, смолы и фусов***

Узел разделения воды, смолы и фусов считается одним из наиболее ответственных в отделении обработки КГ. От полноты отделения фусов от смолы, являющихся носителями ее минеральной составляющей (зола), зависит качество смолы, а значит, и качество продуктов, получаемых из пека (кубового остатка дистилляции смолы), в котором остается ее минеральная часть. При высоком содержании фусов в смоле ухудшается разрушаемость водосмоляных эмульсий. Это приводит к высокому остаточному содержанию солей в смоле, способствующему увеличению ее коррозионного воздействия на оборудование, а также ухудшению качества продуктов ее переработки.

Эффективность отделения воды и фусов от смолы зависит от ее качества, которое, в свою очередь, зависит от режима работы печей (температуры, периода коксования, помола шихты, режимов загрузки, системы бездымной загрузки, режима работы газосборника). При высоком содержании взвешенных частиц и высокой плотности смолы образуются очень прочные, неразрушающиеся при отстаивании прямые эмульсии типа «вода в смоле», а в некоторых случаях и обращенные эмульсии типа «смола в воде». Образование высокообводненной смолы выше 10 % и обращенных эмульсий — это признак низкого уровня эксплуатации коксовых печей. Нормативным

содержанием воды в смоле, поступающей на переработку, считается не более 4 % (масс.).

Таким образом, к числу факторов, осложняющих разделение системы вода — смола — фусы, могут быть отнесены следующие:

- высокая вязкость смолы;
- высокая полярность надсмольной воды, обусловленная высоким содержанием солей;
- взаимодействие воды и солей с  $\pi$ -электронами полициклических ароматических углеводородов КУС и образование  $\pi$ -комплексов;
- наличие тонких дисперсий фусов, снижающее различия в плотности смолы и фусов.

Различают три основных вида фусов:

- 1) фусы, осажденные в газосборнике из так называемой тяжелой смолы, имеющей среднюю плотность около 1 160 кг/м<sup>3</sup>;
- 2) фусы, осажденные в ПГХ из легкой смолы, имеющей плотность от 1 123 до 1 124 кг/м<sup>3</sup>;
- 3) фусы, осажденные в хранилищах из усредненной смолы, плотность которой обычно находится в пределах от 1 140 до 1 190 кг/м<sup>3</sup>.

Выход фусов в расчете на смолу составляет от 0,1 до 1,5 % (масс.), плотность фусов находится в пределах от 1 250 до 1 270 кг/м<sup>3</sup>.

Разделение фусов, смолы и воды проводится при 70–80 °С в механизированных осветлителях, которые представляют собой полые емкости, снабженные скребковыми транспортерами для вывода фусов снизу вверх в обогреваемый бункер осветлителя. Транспортеры располагаются в заглубленном лотке средней части осветлителя.

За счет выделения фусов смола очищается на 40–65 % (масс.) от твердых зольных примесей. Эффективность очистки смолы от воды и золы (фусов) можно улучшить следующими способами:

- центрифугированием, которое позволяет уменьшить содержание воды до 2 % (масс.) и удалить 80–90 % (масс.) фусов;
- отстаиванием под давлением 0,3–0,5 МПа, обеспечивающим возможность повышения температуры до уровня 120–140 °С, способствующего снижению остаточного содержания воды до 0,4–0,8 % (масс.) и на 90–95 % (масс.) удалить фусы;

— фильтрацией через виброфильтры, обеспечивающей удаление до 90 % (масс.) фусов;

— отстаиванием с предварительным разбавлением смолы мало-вязкими низкокипящими органическими разбавителями (например, сырым бензолом, поглотительным или антраценовым маслами), что обеспечивает снижение содержания воды до 0,2–0,4 % (масс.), а также почти полное удаление фусов и частичное удаление высокомолекулярных компонентов КУС;

— совмещением добавки разбавителя с последующим центрифугированием.

Из перечисленных способов, повышающих эффективность отделения фусов от смолы отстаиванием, в России используется только центрифугирование.

### ***2.3.5. Очистка КГ от смолы***

После охлаждения КГ в ПГХ в нем остается в виде тумана от 2 до 5 г/м<sup>3</sup> смолы, а после нагнетателя — 0,3–0,5 г/м<sup>3</sup>. Остаточная смола вымывается из КГ в последующих отделениях цеха улавливания, но большая часть — в сульфатном отделении. Наличие в КГ смолы приводит к загрязнению растворов и аппаратуры, ухудшению качества продукции, а также к образованию кислой смолки в сульфатном отделении — отхода КХП.

Для повышения степени очистки КГ от смоляного тумана на ряде КХП применяют электрофильтры с трубчатыми осадительными электродами. В электрофильтре под действием электронов коронирующего электрода капли смолы электризуются и при попадании на осадительный электрод разряжаются. Линейная скорость КГ в них составляет около 1,8 м/с, а напряжение тока — 50–80 кВ. Для предотвращения пробоя на изоляторах из-за конденсата влаги, скапливающегося на проходных изоляторах электрофильтров, в клапанных коробках электрофильтров температуру поддерживают на 10 °С выше, чем в самих электрофильтрах путем обогрева их паром. Также рекомендуется полное заполнение клапанных коробок электрофильтров на нагнетании.

При температуре КГ 20–30 °С электрофильтры обеспечивают остаточное содержание смолы 0,05 г/м<sup>3</sup> (20 °С).

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Транспортирование коксового газа.
2. Отделение обработки коксового газа.
3. Варианты первичного охлаждения коксового газа.
4. Очистка коксового газа от смолы.
5. Разделение воды, смолы и фусов.
6. Очистка КГ в электрофильтрах.

### 3. ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

#### 3.1. О необходимости очистки КГ от аммиака

Ресурсы аммиака в КГ варьируются в широком диапазоне — от 5 до 13 г/нм<sup>3</sup>. Из них 8–16 % аммиака при охлаждении КГ растворяется в образующемся водном конденсате и подаваемой на орошение газосборника воде. Выделение из КГ аммиака — обязательная операция для любого КХП. Содержание аммиака в обратном КГ допускается не более 0,03 г/м<sup>3</sup> (20 °С), т. е. требуется степень его извлечения 99,7–99,8 % (масс.). Столь высокие требования обусловлены следующими технологическими и экологическими причинами:

- совместное присутствие аммиака и цианистого водорода в КГ приводит к усилению коррозии стального оборудования за счет образования гексацианоферрата аммония  $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$  — хорошо растворимого комплексного соединения;

- остаточный аммиак при использовании КГ на отопление коксовых батарей и нагревательных печей превращается в токсичные и коррозионно-опасные оксиды азота, загрязняющие атмосферу;

- присутствие аммиака в КГ, поступившем на улавливание бензольных углеводородов, ухудшает процесс разделения воды, масла и бензольных углеводородов (БУ).

Из КГ в одной аппаратуре с аммиаком могут быть уловлены пиридиновые основания, представляющие значительную ценность как сырье в ряде отраслей.

Основным способом очистки КГ от аммиака является поглощение его раствором серной кислоты с получением товарного сульфата аммония.



## 3.2. Производство сульфата аммония

### 3.2.1. Спрос на сульфат аммония

Спрос на сульфат аммония (СА) в качестве азотного удобрения последние 50–60 лет нестабилен. В современных востребованных азотных удобрениях, например, в карбамиде (мочевине  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ ), доля азота составляет около 45,5 % (масс.), тогда как у СА — около 21,2 % (масс.). Другим недостатком сульфата аммония, как удобрения, является его кислый характер. Растениями усваивается его аммонийная часть, тогда как сульфат-ион остается, образуя с влагой почвы серную кислоту. В связи с этим для сохранения урожайности культур требуется известкование почв.

Существенно снизило спрос и цену на коксохимический СА развитие производства капролактама и волокон на его основе. В среднем при получении 1 т капролактама в качестве побочного продукта образуется около 2,8 т сульфата аммония высокого качества. В связи с этим был период, когда сбыта российского коксохимического сульфата аммония практически не было, что приносило только убытки, так как не окупались затраты на приобретение и использование серной кислоты, применяющейся для улавливания аммиака из КГ. Однако в последние годы российский коксохимический СА нашел сбыт за рубежом (Китай, Таиланд, Вьетнам), где он используется для выращивания риса.

К числу требований, предъявляемых к товарному СА, относятся: сохранение в течение 6 месяцев рассыпчатости и на 97 % (масс.) исходного гранулометрического состава. В связи с этим наименьшим спросом пользуется СА, производимый сатураторным методом, так как он характеризуется мелкокристаллической структурой, способствующей слеживанию.

К числу основных требований сельского хозяйства к удобрениям относится их соответствие следующему гранулометрическому или кристаллическому составу:

- 1–3 мм — не менее 90 % (масс.);
- 2–3 мм — не менее 50 % (масс.);
- менее 1 мм — не более 1 % (масс.).

С учетом потребности сельского хозяйства был разработан и внедрен на некоторых КХП РФ бессатураторный способ

улавливания аммиака, позволяющий получать крупнокристаллический СА. В настоящее время более половины КХП РФ улавливают аммиак сатураторным способом, остальные КХП применяют другие способы.

### 3.2.2. Сатураторный способ получения сульфата аммония

Основные технические решения в сульфатных отделениях разработаны в 30–40-х гг. XX в. Значительное внимание уделено организации перемешивания раствора в сатураторе, чтобы предотвратить его забивание отложениями СА.

Сатуратор (рис. 3) представляет собой сварной цилиндрический аппарат с коническим днищем [1, с. 248].

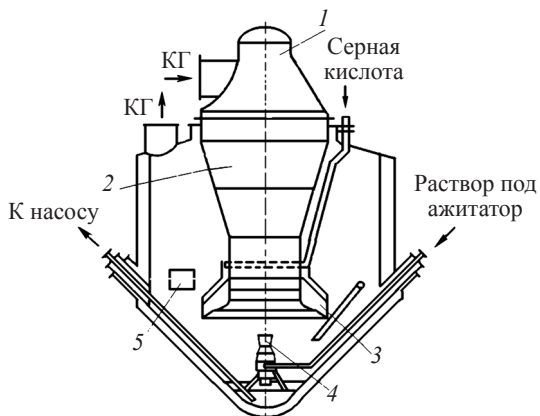


Рис. 3. Типовой сатуратор Гипрококка:

1 — шлемовая труба; 2 — газоподводящий патрубок; 3 — барботажный зонт;  
4 — ажитатор для перемешивания раствора; 5 — переток раствора

Изнутри корпус сатуратора покрыт слоем свинца или рубероида на битуме, поверх которого уложен слой кислотоупорной плитки для защиты слоя свинца от истирания и коррозии. Также применяют футеровку сатуратора керамической плиткой или кислотоупорным бетоном. К нижнему фланцу шлемовой трубы 1 присоединен газоподводящий патрубок 2, а к нему — барботажный зонт 3. Перемешивание и восходящие токи раствора создаются с помощью циркуляционного

насоса, подающего раствор в струйный насос — ажитатор 4. Трубы, входящие в сатуратор, изготовлены из хромоникельмолибденовой стали, а крышки и газоподводящий патрубок футерованы свинцом. Уровень жидкости в сатураторе определяется положением порога в окне на переливе в циркуляционную кастрюлю.

Типовая схема получения СА в сатураторе приведена на рис. 4 [1, с. 247].

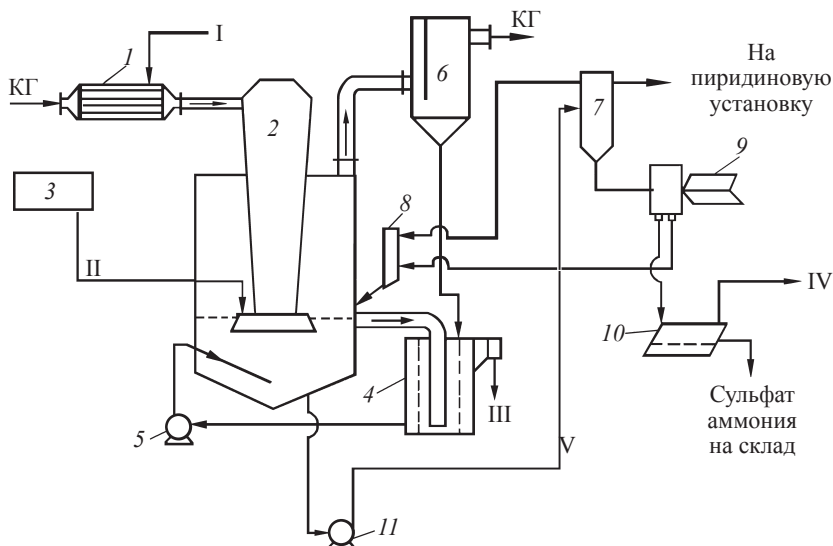


Рис. 4. Типовая технология получения сульфата аммония в сатураторе:

1 — паровой подогреватель; 2 — сатуратор; 3 — напорный бак серной кислоты; 4 — циркуляционная кастрюля; 5 — циркуляционный насос; 6 — кислотная ловушка; 7 — кристаллоприемник; 8 — кастрюля обратных токов; 9 — центрифуга; 10 — сушилка; 11 — насос; I — пар; II — серная кислота; III — кислая смолка; IV — отработанный воздух на очистку; V — пульпа СА

*Описание схемы:* после очистки в электрофильтрах коксовый газ поступает в подогреватель 1, нагревается глухим паром до 50–60 °С и подается в сатуратор 2, где в процессе барботажки через сернокислый раствор происходит взаимодействие содержащегося в нем аммиака с серной кислотой с образованием кристаллов СА. Оседающие на дно сатуратора 2 кристаллы СА в виде суспензии

с помощью насоса 11 откачиваются в кристаллоприемник 7, где продолжается формирование кристаллов и происходит отделение маточного раствора, возвращающегося обратно в сатуратор. Суспензия кристаллического СА подается в центрифугу 9, где отделяется от маточника, промывается водой и поступает в сушилку 10, а затем на склад товарного продукта.

КГ, очищенный от аммиака, поступает в кислотную ловушку 6 для отделения от увлеченных им капель маточного раствора и направляется в отделение конечного охлаждения. В сатуратор 2 непрерывно подается свежий раствор серной кислоты из напорного бака 3 при непрерывном перемешивании для выравнивания концентрации. Это обеспечивается за счет барботажа КГ и циркуляции маточного раствора, частично переливающегося в циркуляционную кастрюлю 3, из которой он возвращается в сатуратор 2 циркуляционным насосом 5. По мере накопления в циркуляционной кастрюле слоя кислой смолки (образуется из смоляного аэрозоля КГ и продуктов полимеризации непредельных соединений, привнесенных с отработанной серной кислотой), его отделяют от маточного раствора и вывозят на утилизацию.

Основные положения для обеспечения оптимальной работы сатуратора:

1) по условиям водного баланса температура ванны сатуратора должна быть не ниже 50–55 °С, чтобы исключить обводнение сатуратора;

2) избыточная кислотность в сатураторе должна поддерживаться автоматически строго в пределах 4–5 % (масс.); это обеспечивает полноту улавливания аммиака и, если требуется, пиридиновых оснований; для поддержания стабильной кислотности в кристаллоприемнике устанавливается датчик (стеклянный электрод); процесс регулируется изменением расхода серной кислоты в цикл;

3) в маточном растворе нормируется содержание органических и смолистых веществ, а также ионов железа, алюминия, мышьяка и кадмия.

Использование определенного избытка кислоты позволяет обеспечивать достаточно эффективное улавливание аммиака из КГ и при повышенной температуре в сатураторе (в пределах 55–60 °С). Для

получения СА высокого качества применяется высококачественная серная кислота, принимаются меры по уменьшению коррозии оборудования и тщательной очистке КГ в электрофильтрах от остатков смоляного аэрозоля.

**Особенности эксплуатации сатуратора.** Одной из проблем в эксплуатации сатуратора является его забивание отложениями соли СА, которому способствует колебание рабочей кислотности маточного раствора. В связи с этим, как отмечалось, кислотность должна поддерживаться стабильной. Кроме этого, для предупреждения отложений сатуратор периодически промывают конденсатом водяного пара или, при его отсутствии, технической водой при 80–90 °С. Промывка осуществляется по графику, учитывающему реальные темпы отложения солей. Предпочтительна ежесуточная промывка.

В обычном рабочем диапазоне избыточной кислотности (1–5 % (масс.)) увеличение кислотности повышает общее содержание раствора, тогда как любое уменьшение кислотности ниже нормы приводит к выпадению из раствора большого количества мелких кристаллов СА.

Следует отметить, что известна возможность управления крупностью кристаллов путем регулирования степени пересыщения раствора. Для СА допустимая степень пересыщения составляет не более 4 г/дм<sup>3</sup>, тогда как обычное фактическое пересыщение в зоне абсорбции аммиака серной кислотой превышает допустимое в десятки раз. Это приводит к спонтанному образованию множества новых центров кристаллизации и, соответственно, к получению мелкокристаллического СА.

Для получения фракции крупнокристаллического СА на некоторых предприятиях в сатураторах или без них применяют различные гидравлические классификаторы. В них в восходящем потоке отделяют мелкие кристаллы от крупных, направляя их на фильтрующие центрифуги. Обычно используют типовые фильтрующие центрифуги с пульсационной выдачей СА по одно- или двухкаскадной схеме с горизонтальным валом. На центрифугах кристаллы промывают от маточного раствора конденсатом пара или горячей (80–90 °С) технической водой. Недопустима промывка СА, как и любых трубопроводов или аппаратов сульфатного цеха,

надсмольной водой. После фугования получают кристаллы СА, содержащие до 2 % (масс.) воды.

Досушивание СА проводят в сушилках, в которых предусмотрено его последующее охлаждение для уменьшения слеживаемости и повышения рассыпчатости. Необходимость охлаждения обусловлена тем, что на поверхности теплых частиц находится пленка раствора соли, насыщенного при данной температуре. При охлаждении соли в штабеле, мешке или вагоне из пленки выделяются мелкие кристаллы, которые цементируют смежные частицы, соединяя их в единый монолит. Охлаждение кристаллов в сушилке снижает опасность слеживания. Также для уменьшения опасности слеживания сульфат аммония перед сушилкой обрабатывают растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, сульфанолам, который гидрофобизирует поверхность частиц, предотвращая их слипание.

### ***3.2.3. Бессатураторный способ получения сульфата аммония***

Бессатураторные технологии разработаны для получения крупнокристаллического СА. В отличие от сатураторного способа, на стадии абсорбции аммиака получают ненасыщенный раствор СА. Передавая его на последующую стадию вакуум-выпаривания в условиях интенсивной циркуляции, обеспечивают незначительное пересыщение и управляемый рост кристаллов СА.

Таким образом, в отличие от сатуратора, кристаллизация СА осуществляется в отдельных аппаратах. Разработано несколько вариантов реализации бессатураторного способа, отличающихся конструкцией аппаратов для абсорбции аммиака с получением ненасыщенного раствора СА, имеющего оптимальную для выращивания крупных кристаллов избыточную кислотность (около 1 % (масс.)). Доказано, что для этого можно использовать противоточные абсорберы (2–3 тарелки), скрубберы Вентури, форсуночные аппараты и др. В РФ применяются в основном двухступенчатые форсуночные абсорберы. Технологическая схема с использованием такого аппарата представлена на рис. 5 [1, с. 252].

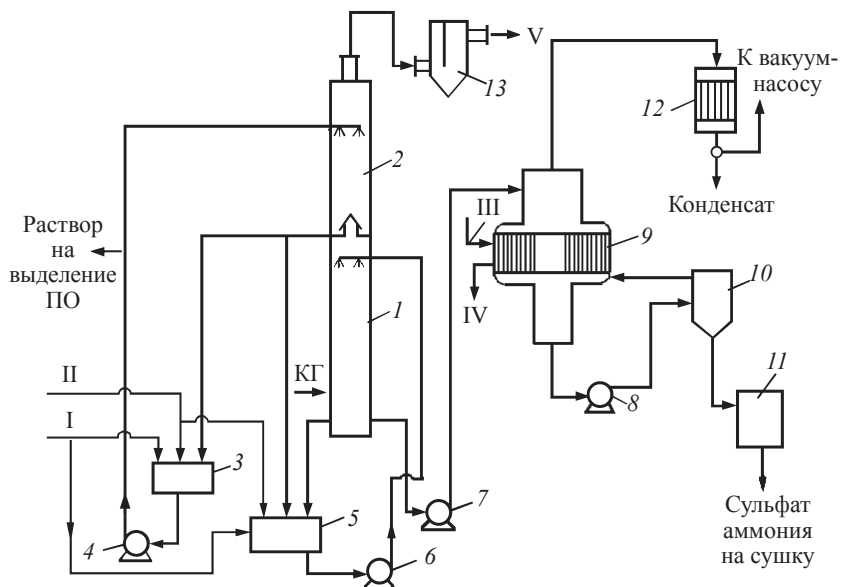


Рис. 5. Технологическая схема бессатураторного производства сульфата аммония:

1, 2 — секции абсорбера; 3, 5 — промежуточные емкости (сборники); 4, 6–8 — насосы; 9 — вакуум-кристаллизатор; 10 — кристаллоприемник; 11 — центрифуга; 12 — конденсатор; 13 — ловушка; I — серная кислота; II — вода; III — пар; IV — конденсат пара; V — очищенный КГ

*Описание схемы:* КГ поступает в нижнюю часть первой секции форсуночного абсорбера 1, где через форсунки орошается раствором с кислотностью в пределах 1–3 % (масс.), затем, пройдя через внутреннюю ловушку, КГ поступает в верхнюю секцию 2, где орошается раствором с кислотностью 6–10 % (масс.). В каждой из секций удельная плотность орошения КГ составляет 3–4  $\text{дм}^3/\text{м}^3$  (20 °С).

В растворе первой секции абсорбера концентрация СА составляет около 40 % (масс.). Циркулирующий раствор из каждой секции подается в свой сборник 3, 5, откуда насосами вновь возвращается в цикл. Переток из второго в первый цикл регулируется с учетом кислотности первого цикла. Подача серной кислоты и конденсата

для пополнения циклов автоматически регулируется по показаниям кислотомеров и плотномеров. Часть маточного раствора из первой секции абсорбера 1 отводится через смолоотделитель (на схеме не показан) насосом 7 в установку вакуумной кристаллизации 9.

На большинстве КХП, работающих по бессатураторной схеме, используют заимствованные у английской фирмы Симон — Карве кристаллизаторы с циркуляцией пульпы по схеме «термосифона». Для этого раствор СА подается в нижнюю часть аппарата и включается в цикл пульпы. Циркуляция создается благодаря тому, что раствор, нагреваясь в трубках, вытесняется более плотной пульпой, опускающейся в центральной трубе аппарата, поступает в зону испарения, где поддерживается вакуум 91 кПа с помощью эжектора (парового) и поверхностного конденсатора. При этом часть раствора испаряется, а образующееся пересыщение снимается благодаря росту кристаллов, содержащихся в пульпе. Тяжелая охлажденная пульпа опускается по центральной трубе. Кристаллы осаждаются в конической части аппарата, а пульпа выводится на центрифугу.

На установках этого типа получают частицы размером 0,3–1,0 мм, что соответствует нормам СА высшего сорта, но, тем не менее, не отвечает требованиям сельского хозяйства, предъявляемым к гранулометрическому составу удобрений.

Важным условием хорошей работы кристаллизаторов является тщательная шлифовка всех поверхностей, соприкасающихся с пересыщенным раствором, так как снятие пересыщения на неровностях и шероховатостях происходит даже при незначительном пересыщении, образуя инкрустации.

Однородные кристаллы с требуемым размером гранул могут быть получены только в кристаллизаторах со взвешенным слоем. В таких аппаратах раствор с минимальным пересыщением из зоны испарения поступает в кристаллизатор, в котором поддерживается взвешенный слой растущих кристаллов и преимущественно снимается пересыщение. Раствор, содержащий СА с вновь образующимися центрами кристаллизации и мелкими кристаллами, подается в подогреватель, где они растворяются. Далее этот раствор поступает в зону испарения. Однако для получения крупных кристаллов размерами 1–4 или 2–4 мм требуется существенное



увеличение размеров кристаллизатора (объемная производительность 40–70 кг/м<sup>3</sup> · ч), что экономически невыгодно.

Бессатураторные схемы имеют меньшее, чем сатураторные схемы, гидравлическое сопротивление — в пределах 2,0–2,25 кПа. В то же время они имеют больший расход пара, а именно: 0,18 т пара давлением 1,0–1,5 МПа — на вакуум-эжекторы; 1,5–2,0 т пара давлением 0,3–0,4 МПа — на выпаривание в расчете на 1 т соли.

### 3.3. Выделение из КГ пиридиновых оснований

Коксохимическая промышленность является одним из основных источников пиридина, метилпиридинов и диметилпиридинов, используемых в качестве сырья для производства мономеров, применяемых в производстве специальных видов синтетических каучуков, витаминов, синтетических факторов роста растений и пестицидов, химикатов для фотографии, лекарственных веществ (в особенности противотуберкулезных препаратов) и химических реактивов.

В КГ содержится 0,4–0,6 г/м<sup>3</sup> (20 °С) пиридина и его гомологов. Улавливание пиридиновых оснований (ПО) с аммиаком имеет ряд трудностей, связанных с тем, что константа диссоциации их близка к 10<sup>-9</sup>, что на четыре порядка ниже, чем у аммиака. В связи с этим соли пиридина и его гомологов имеют примерно в 100 раз большую степень гидролиза. Поэтому для удовлетворительного улавливания ПО из КГ требуется поддерживать их концентрацию в растворе низкой, использовать большой избыток кислоты и вести процесс при невысоких температурах. Это обусловлено низким парциальным давлением ПО в КГ (0,01–0,015 кПа). В сатураторном процессе при температуре ванны сатуратора 50–55 °С и кислотности 4,5–5,0 % (масс.) концентрация ПО в маточном растворе не должна превышать 12–15 г/дм<sup>3</sup>. Повышение температуры и понижение кислотности, соответственно, уменьшает допустимое содержание ПО в маточном растворе.

При использовании бессатураторного производства СА пиридиновые основания улавливаются во второй ступени абсорбции, где их содержание должно поддерживаться не ниже 40 г/дм<sup>3</sup>, что

обеспечивает такую же полноту улавливания, что и в сатураторе (около 90 % (масс.)).

В обоих способах выделение ПО из сернокислого маточного раствора осуществляется на пиридиновой установке. Принципиальная схема улавливания из КГ и получения легких сырых ПО показана на рис. 6 [1, с. 253].

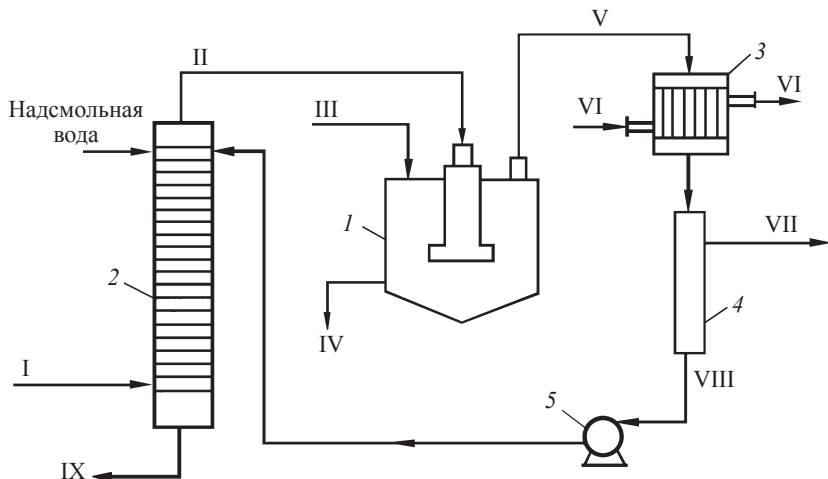


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема пиридиновой установки:

1 — нейтрализатор; 2 — аммиачная колонна; 3 — конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — рефлюксный насос; I — острый пар; II — пары аммиака; III — маточный раствор; IV — нейтрализованный раствор на отстаивание; V — пары ПО и воды; VI — охлаждающая техническая вода; VII — легкие сырые ПО; VIII — сепараторная вода; IX — вода на очистку

*Описание схемы:* надсмольная вода подается в верхнюю часть аммиачной (тарельчатой) колонны 2, а острый пар I — в ее нижнюю часть, что приводит к десорбции (отдувке) летучего аммиака из надсмольной воды. Отдутая пароаммиачная смесь II направляется в нейтрализатор 1 пиридиновой установки, куда дозируется сернокислый маточный раствор III сатуратора, а очищенная от аммиака вода IX направляется на биохимическую установку очистки сточных вод. Нейтрализация осуществляется при температуре 100–105 °С, способствующей десорбции ПО из маточного раствора в виде паров.

Нейтрализатор 1 представляет собой барботажный аппарат или тарельчатую колонну. Получаемая в нем смесь V паров воды и ПО передается в теплообменник 3, с которого после охлаждения и конденсации поступает в сепаратор 4. В сепараторе 4 происходит отделение водного раствора с содержанием ПО в пределах 8–10 % от сырой пиридиновой фракции с содержанием 75–80 % ПО. Полученный концентрат (сырые ПО) VII передается на установку для последующей переработки.

Расслаивание и удовлетворительное отделение высококонцентрированного слоя водорастворимых сырых легких ПО от низкоконцентрированного слоя происходит благодаря высокому содержанию в растворе аммиачных солей и фенолов. Сырые легкие пиридиновые основания содержат, % (масс.): воды — 13–15; чистых пиридиновых оснований — не менее 70; фенолов — около 10; плотность — не более 1 015 кг/м<sup>3</sup>.

Для улучшения работы сульфатного отделения и качества сульфата аммония в технологической схеме пиридиновой установки предусмотрено отстаивание нейтрализованного маточного раствора IV перед возвратом в отделение улавливания. Это позволяет снизить в нем содержание накопленных смолистых веществ (с размером частиц 6–40 мкм) и шлама, образующегося из гидроксидов железа и ферроцианидов.

При эксплуатации пиридиновой установки строго регламентируется избыточная щелочность маточного раствора, которая не должна превышать 0,1–0,5 г/дм<sup>3</sup> летучего аммиака — при отстаивании раствора в кислой среде и 2–3 г/дм<sup>3</sup> — при отстаивании раствора в щелочной среде. В случае превышения допустимой щелочности усиливается шламообразование и ухудшается отделение кислой смолки, что приводит к загрязнению получаемого сульфата аммония.

Несконденсированные после прохождения конденсатора газы содержат значительное количество сероводорода, аммиака и цианистого водорода, поэтому очень токсичны. В связи с этим при эксплуатации пиридиновых установок особое внимание уделяется герметизации аппаратуры, коммуникаций, смотровых фонарей и состоянию воздушников оборудования, которые должны систематически продуваться паром. Для предотвращения выбросов

в атмосферу воздушники объединяют в общий коллектор и подключают во всасывающий газопровод КГ, постоянно находящийся под разрежением.

Пиридиновые основания могут извлекаться из КГ не только одновременно с улавливанием аммиака, но и в процессе улавливания из КГ бензольных углеводородов (БУ). В этом случае отделение пиридиновых оснований от БУ проводят путем промывки последних раствором серной кислоты в отделении переработки бензола.

### **3.4. Другие способы улавливания и утилизации аммиака КГ**

В связи со снижением и нестабильностью спроса на СА, полученный из аммиака КГ, был разработан способ получения фосфатов аммония, являющихся более ценными продуктами, чем СА.

#### ***3.4.1. Получение фосфатов аммония***

В связи с содержанием ценных действующих веществ (азота и фосфорного ангидрида), необходимых для выращивания сельскохозяйственных культур, фосфаты аммония (моноаммонийфосфат и диаммонийфосфат) используются в качестве удобрений. Технология улавливания аммиака из КГ с получением фосфатов аммония отличается от получения СА только заменой серной кислоты на фосфорную кислоту, поэтому может производиться практически в такой же аппаратуре. Однако в связи с более высокой степенью гидролиза диаммонийфосфата (ДАФ), по сравнению с СА, при получении ДАФ в сатураторе в технологической схеме необходимо предусматривать абсорбер доулавливания аммиака, орошаемый раствором МАФ или фосфорной кислоты.

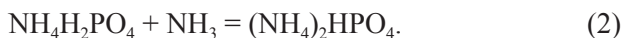
#### ***3.4.2. Получение аммиачной воды и безводного аммиака***

В КХП мощности установок по производству СА в десятки раз меньше, чем у современных типовых агрегатов по его производству на специализированных предприятиях. Поэтому КХП

неконкурентоспособны с ними. С учетом этого в 70–80-е гг. XX в. более 20 крупных зарубежных КХП, получавших ранее сульфат аммония, перешли к производству безводного аммиака или аммиачной воды.

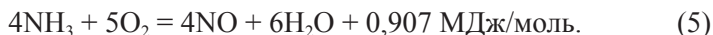
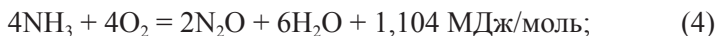
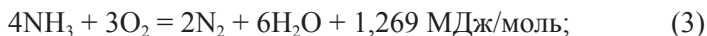
Преимущество методов получения безводного аммиака или аммиачной воды, по сравнению с СА, заключается в применении простых и высокопроизводительных абсорбционно-десорбционных установок, а также в использовании небольших расходов реагентов, в отличие от серной кислоты. Общим для этих процессов является абсорбция аммиака из КГ водой или раствором фосфатов аммония с последующим концентрированием раствора извлеченного аммиака до содержания 15–20 % (об.). Выбор поглотителя для извлечения аммиака из КГ зависит от получаемого продукта: аммиачной воды или чистого аммиака, которые должны отвечать по качеству синтетическому аммиаку (99,99 % (масс.) чистого аммиака) или его водным растворам.

С целью получения чистых продуктов для улавливания аммиака из КГ используют абсорбцию растворами моноаммонийфосфата (МАФ) с получением диаммонийфосфата (ДАФ) (реакция (2)):



### ***3.4.3. Улавливание и сжигание аммиака КГ***

Так как очистка КГ от аммиака должна применяться независимо от возможности сбыта продуктов, получаемых на его основе, то при невозможности их реализации уловленный аммиак должен уничтожаться. Известно несколько таких способов, основанных на сжигании аммиака, во всех из них сначала предусматривается улавливание аммиака и первичное концентрирование. При сжигании аммиака возможно его превращение по трем необратимым реакциям (3)–(5):

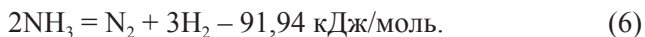


Закись азота при высоких температурах мало устойчива и разлагается на азот и оксид азота, поэтому важно так вести сжигание, чтобы свести к минимуму образование оксидов азота с целью предотвращения их выбросов в атмосферу с отработанным газом. Это возможно при организации двухступенчатого сжигания, когда на первой ступени создается недостаток воздуха (кислорода), а на второй ступени — избыток воздуха. Также целесообразно вести сжигание в окислительной атмосфере, но с регулированием температуры пламени рециркуляцией продуктов горения при 1 000–1 100 °С.

Тепло, выделяющееся при сгорании аммиака, и тепло дополнительно подаваемого отопительного газа для его сжигания могут быть утилизированы. Это позволяет снизить энергозатраты на уничтожение аммиака. По сравнению с технологиями получения товарной продукции технология сжигания не упрощает способ утилизации аммиака. Это обусловлено тем, что, наряду с необходимостью эксплуатации достаточно сложной установки сжигания, требуется также предварительно улавливать аммиак из КГ и концентрировать получаемую аммиачную воду. Кроме этого, в связи с недопустимостью выбросов диоксида серы из печи сжигания аммиака необходима предварительная очистка полученной аммиачной воды от сероводорода.

В целом суммарные затраты на уничтожение аммиака сопоставимы с затратами на производство безводного аммиака, хотя они несколько больше, так как не компенсируются реализацией товарного продукта. Применение сжигания аммиака считается оправданным на установках небольшой производительности, так как исключаются трудоемкие и дорогостоящие стадии хранения, погрузки, транспортирования и реализации незначительного количества получаемых продуктов.

Экономические показатели установки сжигания можно улучшить, если сочетать улавливание аммиака с аммиачной сероочисткой КГ, а сжигание аммиака осуществлять в печи по производству серы или серного ангидрида из сероводорода. Также следует отметить, что обратимость реакции синтеза аммиака из азота и водорода делает возможным расщепление аммиака при температурах выше 1 200 °С по реакции (6):



Из-за невысокой скорости процесса расщепление, даже при 1 200 °С, проводят на никелевых катализаторах с получением горючего газа с теплотой сгорания 2,9–3,2 МДж/нм<sup>3</sup>. Его либо добавляют к отопительному газу, либо подают на мембранные фильтры для выделения особо чистого водорода, который необходим для получения высококачественного металла. Каталитическое разложение аммиака возможно только при условии его тщательной очистки от кислых компонентов.

Вариант улавливания и сжигания аммиака, основанный на круговом фосфатном способе, разработан и реализован на трех КХП РФ авторским коллективом АО «ВУХИН» и заводов под руководством профессора В. Г. Назарова (ОАО «Кокс» (г. Кемерово), ОАО «Губахинский Кокс» и КХП ПАО «Северсталь»). Схема процесса представлена на рис. 7.

*Описание схемы:* КГ после ПГХ с машинного отделения с температурой 55–60 °С поступает в абсорбер 1, где орошается раствором моноаммонийфосфата (МАФ) и освобождается от содержащегося в нем аммиака за счет образования диаммонийфосфата (ДАФ). Далее очищенный от аммиака КГ передается на охлаждение в КГХ и бензольно-скрубберное отделение для улавливания бензола.

Получаемый раствор ортофосфатов аммония, в основном диаммонийфосфат (ДАФ), с нижней тарелки абсорбера 1 стекает в слой раствора нижней полый секции абсорбера с форсуночным орошением. Из абсорбера 1 через гидрозатвор раствор ДАФ перетекает в промборник 9, из которого насосом подается на циркуляцию через форсунки нижней секции абсорбера 1. В промборнике 9 автоматически поддерживается постоянный уровень путем откачки избытка раствора ДАФ из нагнетательной линии циркуляционного насоса в первый по ходу раствора отстойник 2, где отделяются уловленные из КГ остатки смолы и твердых примесей.

Отстоявшийся от смолы раствор ДАФ насосом подается в теплообменники 3, где нагревается до 130–140 °С противоточным потоком регенерированного МАФ и далее поступает в регенератор 4.

Регенератор предназначен для отгонки (десорбции) аммиака из ДАФ с получением МАФ. Для этого регенератор оснащен

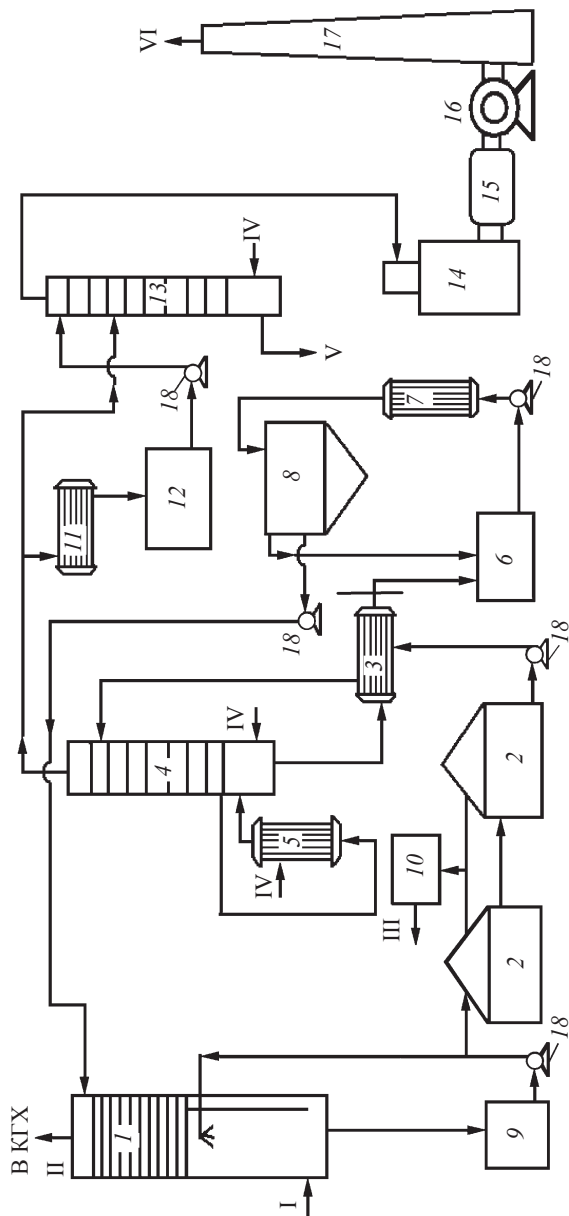


Рис. 7. Технологическая схема улавливания и разрушения аммиака КГ сжиганием:

1 — абсорбер аммиака; 2 — отстойники раствора ДАФ; 3 — теплообменник; 4 — регенератор; 5 — испаритель; 6 — промсорбент МАФ; 7 — холодильник; 8 — резервуар раствора МАФ; 9 — промсорбент ДАФ; 10 — промсорбент смолы; 11 — конденсатор; 12 — промсорбент водного аммиака; 13 — десорбер; 14 — печь-реактор; 15 — котел-утилизатор; 16 — дымосос; 17 — дымовая труба; 18 — насосы; 19 — прямой КГ; 20 — КГ, очищенный от аммиака; 21 — вода в сборнике; 22 — дымовые газы конденсации; 23 — пар; 24 — пар; 25 — пар; 26 — пар; 27 — пар; 28 — пар; 29 — пар; 30 — пар; 31 — пар; 32 — пар; 33 — пар; 34 — пар; 35 — пар; 36 — пар; 37 — пар; 38 — пар; 39 — пар; 40 — пар; 41 — пар; 42 — пар; 43 — пар; 44 — пар; 45 — пар; 46 — пар; 47 — пар; 48 — пар; 49 — пар; 50 — пар; 51 — пар; 52 — пар; 53 — пар; 54 — пар; 55 — пар; 56 — пар; 57 — пар; 58 — пар; 59 — пар; 60 — пар; 61 — пар; 62 — пар; 63 — пар; 64 — пар; 65 — пар; 66 — пар; 67 — пар; 68 — пар; 69 — пар; 70 — пар; 71 — пар; 72 — пар; 73 — пар; 74 — пар; 75 — пар; 76 — пар; 77 — пар; 78 — пар; 79 — пар; 80 — пар; 81 — пар; 82 — пар; 83 — пар; 84 — пар; 85 — пар; 86 — пар; 87 — пар; 88 — пар; 89 — пар; 90 — пар; 91 — пар; 92 — пар; 93 — пар; 94 — пар; 95 — пар; 96 — пар; 97 — пар; 98 — пар; 99 — пар; 100 — пар.



испарителем 5. В испаритель 5 и куб регенератора подают перегретый пар. Соотношение расхода «острого» и «глухого» пара регулируется для поддержания постоянной концентрации раствора ортофосфатов в абсорбционно-десорбционном цикле.

Регенерированный раствор МАФ с молярным содержанием аммиака к фосфорной кислоте 1,25–1,28 и с температурой 150–175 °С, поступая в теплообменники 3 противотоком к холодному раствору ДАФ, охлаждается до 80–90 °С и передается в промборник 6 раствора МАФ. Отсюда раствор насосом прокачивается через дополнительные холодильники 7 и с температурой 40–45 °С поступает в резервуар 8, из которого избыток раствора через перелив перетекает в промборник 6. Из резервуара 8 раствор МАФ насосом подается на верхнюю тарелку абсорбера 1 для улавливания аммиака из КГ. Смола периодически выводится с поверхности отстойников в промборник 10, из которого по мере накопления откачивается в механизированные осветлители отделения конденсации.

Пароаммиачная смесь (ПАС) из регенератора, содержащая 15–20 % (об.) аммиака, делится на два равных потока по 50 % (об.). Первая половина ПАС поступает в конденсаторы 11, где образуется концентрированная аммиачная вода, стекающая в промборник 12, откуда она насосом подается на верхнюю тарелку десорбера 13 установки сжигания аммиака. Вторая половина ПАС неконденсированная вводится в среднюю часть межтарельчатого пространства десорбера 13. В куб десорбера подается «острый» пар. Воду из десорбера с содержанием летучего аммиака 0,1–0,15 г/дм<sup>3</sup> передают в сборник воды после аммиачных колонн.

ПАС из десорбера поступает в печь-реактор 14 для термического разрушения аммиака. В верхней части печи-реактора находятся горелки для сжигания газообразного топлива, обычно КГ. Продукты горения топлива с температурой до 1 450 °С в вихревом потоке поступают в зону подачи ПАС. При нагреве ее до 800–1 200 °С происходит разрушение аммиака, в основном с образованием водорода и азота. Водород сгорает, образуя воду. В свою очередь, окисление азота происходит незначительно (количество окислов азота не превышает их образования при сжигании КГ, очищенного от аммиака).

Продукты горения после печи — реактора 14 проходят через котел-утилизатор 15, охлаждаются до 140–160 °С и дымососом 16 подаются в дымовую трубу 17. В котле-утилизаторе 15 получают перегретый пар среднего (1,2–1,4 МПа) давления. Основная часть пара используется в технологии очистки КГ от аммиака, а небольшой избыток передается в общую паровую сеть завода.

В эксплуатационном режиме отделение очистки КГ от аммиака работает без внешнего паропотребления. На случай плановой или аварийной остановок предусмотрена возможность конденсации всего объема пароаммиачной смеси в конденсаторах 11 и передача концентрированной аммиачной воды в накопительный резервуар, рассчитанный на несколько суток работы без использования установки сжигания. Для этих условий предусмотрено резервное снабжение паром отделения очистки КГ от паровой сети завода. Отделение очистки КГ от аммиака работает в автоматическом режиме.

### **3.5. Выделение аммиака из надсмольной воды**

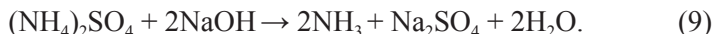
Ресурсы аммиака, образующегося при коксовании, распределяются между надсмольной водой и КГ в соотношении по массе, соответственно, от 1 : 3 до 1 : 10, т. е. от 10 до 30 % аммиака переходит в надсмольную воду. Выделение аммиака из надсмольной воды проводится в отделении улавливания КХП. В надсмольной воде содержатся и летучий и связанный аммиак. Если удаление летучего аммиака возможно нагревом и десорбцией, то выделение связанного аммиака возможно только путем химической обработки надсмольной воды растворами сильных оснований, т. е. путем превращения его в летучий аммиак, способный к десорбции при нагреве. Этот процесс называется разложением связанного аммиака.

В качестве щелочных реагентов применяются следующие: известь в виде известкового молока ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), каустическая сода ( $\text{NaOH}$ ), кальцинированная сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и магниальное молоко ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), которое может быть приготовлено из товарного продукта «порошок каустический из магнезита». Из перечисленных реагентов наиболее приемлемыми для разложения связанного аммиака

являются кальцинированная и каустическая сода, однако в США широко применяется магнезиальное молоко. Известь практически не применяется, хотя и является самым дешевым сырьем. Причиной этого является забивание трубопроводов, насосов и приколонков аммиачных колонн отложениями гипса, образующегося при разложении сульфата аммония, содержащегося в воде.

В отличие от гипса сернокислый магний, образующийся при взаимодействии гидроокиси магния с сернокислым аммонием, хорошо растворим в воде, поэтому его применение оправдано там, где он дешевле, чем сода.

Реакции разложения основных аммонийных солей (связанного аммиака) сточных вод КХП каустической содой (7)–(9):



Эти процессы протекают при температуре 102–105 °С при тщательном предварительном перемешивании надсмольной воды с раствором щелочного реагента. Технологическая схема разложения и выделения аммиака из надсмольной воды приведена на рис. 8.

Технологическая схема включает:

— приготовление рабочего раствора щелочного реагента в виде 15–20 % раствора из товарной каустической соды (NaOH) 40 %-ной концентрации в специальном сборнике;

— непосредственную обработку надсмольной воды рабочим раствором каустической соды и отгонку аммиака в аммиачных колоннах.

Приготовление раствора щелочного реагента проводится в сборнике 1, обогреваемом глухим паром. Для этого щелочь с исходной концентрацией гидроксида натрия около 40 % (товарный продукт) насосом 2 из хранилища 3 подается в диафрагмовый смеситель. Туда же из сборника 4 подается конденсат (или техническая вода) в соотношении, заданном регулятором. Из диафрагмового смесителя раствор щелочи направляется в сборник 1. Концентрация рабочего раствора каустической соды 15–20 %. Температура щелочного

раствора в сборнике 1 поддерживается наружным обогревом сборника глухим паром в пределах 65–75 °С.

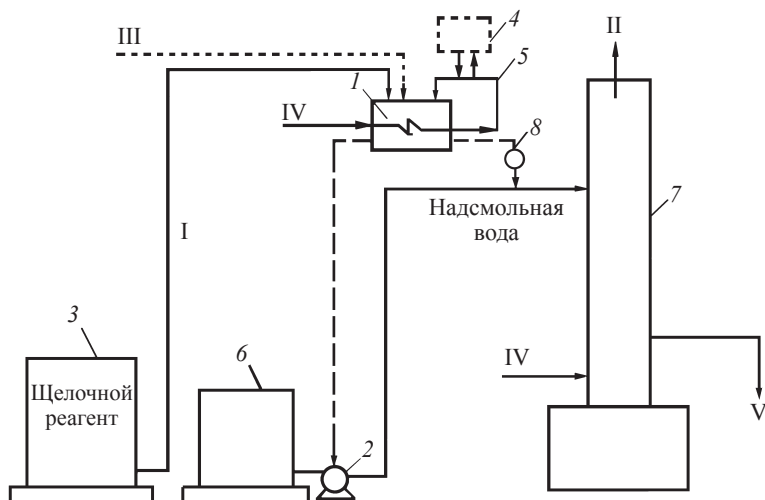


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема разложения связанного аммиака в аммиачной колонне:

1 — сборник рабочего раствора щелочного реагента; 2 — насос; 3 — хранилище товарного щелочного реагента; 4 — сборник конденсата; 5 — трубопровод конденсата; 6 — сборник надсмольной воды; 7 — аммиачная колонна; 8 — ротаметр; I — щелочной реагент; II — пароаммиачная смесь в ПГХ; III — техническая вода; IV — пар; V — вода на БХУ

На практике применяется несколько вариантов подачи щелочного реагента в надсмольную воду: дозирование насосом в трубопровод подачи надсмольной воды в аммиачную колонну или на всас насоса, подающего надсмольную воду в аммиачную колонну; самотечное дозирование из напорного бака в трубопровод надсмольной воды перед входом в аммиачную колонну через ротаметр.

В технологии разложения связанного аммиака очень важно обеспечить эффективное смешение надсмольной воды с раствором щелочи и определенное время контакта для протекания реакции между связанным аммиаком и щелочью. Обработанная щелочью и нагретая надсмольная вода поступает в аммиачную колонну, где

в процессе обработки ее острым паром происходит превращение содержащегося в ней связанного аммиака в летучий, который выходит из колонны в виде пароаммиачной смеси (ПАС) и направляется на вход в ПГХ. Увеличение объема сточной воды после аммиачных колонн за счет конденсата пара и ввода рабочего раствора щелочного реагента составляет около 25 %.

Основное оборудование установок переработки надсмольной воды — аммиачные колонны, приколоники и дефлегматоры (если они имеются) — часто изготавливают из чугуна. Это связано с большей его устойчивостью по отношению к аммонийно-цианидной коррозии, приводящей к образованию водорастворимых аммонийных солей гексацианоферратов.

По состоянию на 2017 г. технология разложения связанного аммиака применяется на трех заводах РФ: ООО «Москокс», КХП ПАО «Северсталь» и КХП ПАО «НЛМК». На других заводах при переработке надсмольной воды проводят только отгонку летучего аммиака в аммиачных колоннах.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Очистка коксового газа от аммиака.
2. Получение сульфата аммония в сатураторах.
3. Получение крупнокристаллического сульфата аммония бессатураторным способом.
4. Очистка избыточной надсмольной воды в аммиачных колоннах.
5. Улавливание пиридиновых оснований.

#### 4. ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА И ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА. УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА

Очистка является необходимой стадией подготовки КГ для использования его в качестве топлива и для химических целей. В результате очистки достигается снижение вредных выбросов сернистых и цианистых соединений в окружающую среду, а также коррозионного воздействия КГ на аппаратуру.

Очистка КГ от сероводорода осуществляется в основном на КХП Украины, коксующих сернистые донецкие угли. КГ этих предприятий содержит сероводорода 15–25 г/м<sup>3</sup> (20 °С). На КХП РФ используются малосернистые угли, что обуславливает содержание сероводорода в КГ в несколько раз меньше (1–3 г/м<sup>3</sup> (20 °С)), чем в Украине. В настоящее время сероочистка применяется только на двух из 11 КХП РФ: ООО «Москокс» и на ПАО «ММК».

Содержание сероводорода в КГ нормируется в зависимости от направления его использования:

- не более 2 г/м<sup>3</sup> (20 °С) — для печей металлургических цехов, где КГ используется как технологическое топливо;
- не более 0,02 г/м<sup>3</sup> (20 °С) — для бытовых целей;
- не более 0,001 г/м<sup>3</sup> (20 °С) — для нужд синтетических производств.

Содержание HCN в обратном КГ жестко не нормируется. В прямом КГ оно колеблется в пределах 1–3 г/м<sup>3</sup> (20 °С) и зависит от содержания азота в коксуемых углях и режима пиролиза химических продуктов коксования в подсводовом пространстве коксовых батарей. Обычно большая часть цианистого водорода выводится из КГ по мере прохождения им технологического тракта.

Для удаления сероводорода из КГ разработано множество процессов, которые могут быть разделены на следующие три основные группы:

- абсорбционно-десорбционные;

- окислительные;
- адсорбционные или сухие (окисление оксидом железа, поглощение активированным углем).

На современных КХП получили распространение только первые две группы процессов. Адсорбционные методы обычно используются для тонкой очистки небольших объемов КГ с невысоким содержанием сероводорода. К ним относится каталитический метод Клауса, который позволяет не только очистить КГ от сероводорода, но и выделить высококачественную плавленную серу непосредственно из газовой фазы.

#### **4.1. Окислительные технологии очистки КГ от сероводорода и цианистого водорода**

В жидкофазных окислительных процессах в качестве поглотителя обычно используют растворы аммония, карбоната натрия или карбоната калия. Для ускорения окисления уловленного из КГ сероводорода до элементной серы в эти растворы вводят различные катализаторы. Насыщенный поглотительный раствор регенерируют путем продувки воздухом. Полученную при этом в виде пены серу отделяют от раствора и передают в автоклав на расплавление.

Товарной продукцией при окислительной очистке кроме серы могут быть серная кислота, сульфат аммония и роданистые соли. Получение того или иного вида продукта определяется составом очищаемого КГ, экономической целесообразностью, сбытом и др.

Преимущество окислительных процессов заключается в том, что они обеспечивают высокую эффективность извлечения серы (> 95 %).

В связи с применением солевых растворов для абсорбции требуется повышенное удельное орошение — в пределах от 20 до 40  $\text{дм}^3/\text{м}^3$  (20 °С). Балластные соли выводятся из системы путем частичной замены раствора, количество которого регламентируется.

В настоящее время известно применение в коксохимии следующих окислительных процессов.

#### 4.1.1. Мышьяково-содовая сероочистка

Исходными веществами для приготовления поглотительного раствора служат карбонат натрия (кальцинированная сода) и оксид мышьяка (III), pH раствора строго поддерживается в пределах 7,65–7,9. Основные реакции этого процесса (10)–(11):

— поглощение сероводорода:



— регенерация поглотителя:



Извлечение из КГ сероводорода абсорбцией осуществляется при 40–45 °С. При этом соотношение  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$  в растворе поддерживается в пределах 15–17, что почти в три раза превышает стехиометрическое значение 5,82.

Известен вариант со степенью извлечения сероводорода и цианистого водорода из КГ на 90–95 % (масс.) в одну ступень. Для этого отношение  $\text{As}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$  поддерживается около 30.

Характерным для мышьяково-содового метода, как и для других окислительных методов сероочистки, является образование большого количества балластных солей на стадии регенерации раствора.

Регламентированное содержание солей в поглотительном растворе — не более 350 г/дм<sup>3</sup>. Для снижения накопления балластных солей (тиоцианата и тиосульфата натрия), образующихся при взаимодействии соды и серы, часть поглотительного раствора из цикла выводится в виде сточной воды. Для очистки от токсичного мышьяка ее сначала нейтрализуют серной кислотой, что обеспечивает перевод мышьяка в осадок нерастворимых сульфидов (реакция (12)), которые затем отфильтровываются:



Часть сульфида мышьяка (V) превращается в серу по реакции (13):





Выделенный осадок сульфидов мышьяка растворяется в содовом растворе и вновь возвращается в цикл.

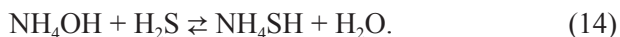
Недостатки мышьяково-содовой очистки: сложность процесса; высокий расход электроэнергии и реагентов при низкой сероёмкости поглотительного раствора (0,8–1,0 г  $\text{H}_2\text{S}/\text{дм}^3$ ); использование карбоната натрия, добавляемого в количестве 2–3 % от массы серы в автоклав-плавильник для предотвращения образования осадка сульфидов мышьяка; использование токсичного поглотителя; большой объем вредных стоков и выбросов.

Товарный продукт мышьяково-содовой сероочистки — это сера с содержанием основного вещества около 99,86 % (масс.) и не более 0,006 % (масс.) мышьяка.

#### *4.1.2. Хинонная сероочистка*

За рубежом, например, в Англии и Японии, вместо мышьяково-содовой сероочистки широко используются окислительные методы очистки под названием «хинонных», имеющие несколько вариантов реализации. Общим для этих методов абсорбционной сероциано-очистки является размещение ее в голове технологического процесса очистки КГ, т. е. до стадии улавливания аммиака.

Для абсорбции используется аммиачная вода с содержанием аммиака от 10 до 15 г/дм<sup>3</sup> и катализатора от 0,2 до 0,3 г/дм<sup>3</sup>. В качестве катализаторов используются разные окислительно-восстановительные системы, служащие для переноса электронов при окислении  $\text{S}^{2-}$  в элементную серу. Абсорбцию сероводородного газа осуществляют при 20–22 °С при очень больших плотностях орошения (до 4 м<sup>3</sup> циркулирующего раствора на 1 кг поглощаемого сероводорода) и малых сероёмкостях (0,05–1,00 кг сероводорода на 1 м<sup>3</sup>). В этих условиях полнота улавливания сероводорода достигает более 99,9 % (масс.), а цианистого водорода — более 97 % (масс.). Абсорбция сероводорода в присутствии катализатора происходит за счет реакции (14):



Уловленный циановодород полностью превращается в тиоцианат (роданид) аммония, а сероводород при регенерации на 75–76 %

(масс.) превращается в элементную серу, на 15–20 % (масс.) — в тиоцианат аммония и на 5–7 % (масс.) — в тиосульфат аммония. Несмотря на множество названий, суть хинонных методов одинакова. Они отличаются друг от друга только природой каталитической системы. Известны следующие фирменные названия: «Перокс» — гидрохинон; «Стретфорд» — антрахинондисульфокислота и ванадат натрия; «Фумакс-Родакс» — пикриновая кислота; «Такахакс» — 2-сульфокислота 14-нафтохинона и др.

Достоинства хинонных методов по сравнению с мышьяково-содовым:

- малочувствительны к примесям органических веществ в КГ, хотя предусматривается обязательная предварительная его очистка от аэрозольного нафталина;

- не требуется применение большого количества реагентов;

- удаление сероводорода и цианистого водорода обеспечивается в начале технологического процесса;

- общее количество образующихся стоков незначительно — 1–2 м<sup>3</sup>/т серы, разработана технология переработки стоков.

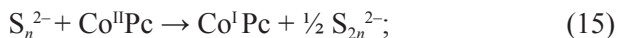
Основные недостатки способов: громоздкость применяемой аппаратуры, высокий расход электроэнергии на перекачивание больших объемов поглотительных растворов в связи с их малой сероемкостью и большое количество побочных, подлежащих утилизации солей.

Для решения проблемы утилизации солей создана технология «Фумакс-Родакс-Компакс», в которой предусматривается термическое разложение и сжигание концентратов серосодержащих солей, полученных на основе регенерированных растворов. Процесс сжигания солевой пульпы ведется в избытке воздуха при температуре 1 100 °С. При этом все содержащиеся в ней соединения превращаются в парогазовую смесь, состоящую из диоксидов серы и углерода, азота и воды, которая передается для производства серной кислоты.

#### ***4.1.3. Окислительная сероочистка с катализатором ДСФК***

В качестве катализаторов в окислительных способах сероочистки могут применяться соединения металлов с переменной

валентностью (Ni, Co, Fe, Cu и др.). Внедрение в промышленность получил дисульфوفталоцианин кобальта (ДСФК). Металлофталоцианины являются активными и стабильными катализаторами окисления сероводорода и меркаптанов. Механизм каталитического действия ДСФК обусловлен окислительно-восстановительным переходом  $\text{Co}^{1+}$  в  $\text{Co}^{2+}$ . Воздействие дисульфохлороцианинов кобальта представляют по цепному механизму при реакции катализатора с полисульфидом, образовавшимся при окислении сульфида (реакции (15)–(16), где  $\text{Pc}$  — фталоцианин):



Как показано на практике, ДСФК значительно активнее катализатора гидрохинона. Рабочая концентрация ДСФК в растворе составляет  $60 \text{ мг/дм}^3$ , что на порядок ниже, чем гидрохинона. Удельное орошение поддерживается в пределах  $20\text{--}40 \text{ дм}^3/\text{м}^3$  ( $20^\circ \text{C}$ ). Содержание балластных солей в поглотительном растворе составляет  $200\text{--}250 \text{ г/дм}^3$ . Расход воздуха на регенерацию катализатора кислородом (реакция (16)) —  $10 \text{ м}^3/\text{кг}$  поглощенной серы.

## **4.2. Круговые и комплексные технологии улавливания и очистки КГ от аммиака, сероводорода и цианистого водорода**

### **4.2.1. Круговой метод вакуум-карбонатной сероочистки КГ**

Особенностью круговых методов является поглощение сероводорода растворами слабых оснований (константа диссоциации  $10^{-6} \div 10^{-5}$ ) или солями сильных оснований и слабых кислот в абсорбционно-десорбционном процессе. Задача кругового процесса — полное улавливание сероводорода и регенерация поглотительного раствора с получением пригодного для переработки концентрированного сероводородного газа (75 %).

Наиболее распространенным способом круговой сероочистки является вакуум-карбонатный, используемый на большинстве

заводов Украины, коксующих сернистые угли Донбасса. Абсорбцию можно осуществлять растворами кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), поташом ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) или их смесью.

Основные реакции, протекающие в этом процессе (17)–(19), где М — это К (калий) или Na (натрий):



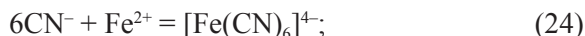
Термодинамически возможен и такой процесс (реакция (20)):



Концентрация карбонатов в поглотительном растворе подбирается таким образом, чтобы предотвратить их кристаллообразование.

В процессе многократного использования в поглотительном растворе накапливаются нерегенерируемые соли. Для поддержания оптимальных условий сероочистки часть поглотительного раствора выводится из цикла (при нормальной эксплуатации около  $0,2 \text{ м}^3/\text{т}$  уловленного сероводорода).

Образование нерегенерируемых солей в результате окисления гидросульфида аммония и при взаимодействии компонентов раствора с цианистым водородом, а также при омылении цианистого водорода описывают реакции (21)–(26):



В связи с высокой концентрацией балластных солей в растворе их высаливающее действие по отношению к сероводороду в 4–5 раз увеличивает упругость его паров над регенерированным раствором,

ухудшая полноту улавливания. С учетом растворимости кислых и средних солей карбонатов натрия и калия большая концентрация растворов, а значит, и большая их сероёмкость теоретически могут быть достигнуты при улавливании растворами поташа. Однако на практике, из-за высокой стоимости поташа, обычно используют растворы в виде смеси соды и поташа (1 : 1), что делает процесс более экономичным и достаточно эффективным.

Основные недостатки технологии: высокий расход реагентов; опасность отложения нерегенерируемых солей в трубопроводах, насосах и арматуре; коррозионное воздействие солевых растворов на оборудование; необходимость утилизации сточных вод и нерегенерируемых солей.

#### ***4.2.2. Круговой метод аммиачной сероочистки КГ***

В мировой КХ промышленности из круговых методов наиболее распространена аммиачная сероочистка, которая, как следует из опыта Германии, в 2 раза экономичнее вакуум-карбонатной сероочистки. Отличительными особенностями этой технологии являются:

— улавливание сероводорода аммиачной водой с концентрацией, близкой к равновесной между аммиаком в КГ и аммиачной водой (при 25–30 °С — около 1,5 % (масс.));

— применение аппаратов, обеспечивающих кратковременный контакт между КГ и жидкостью.

Экономичность процесса достигается за счет обеспечения малого времени контакта между КГ и аммиачной водой, когда соблюдается известная закономерность о скорости поглощения сероводорода в 45–85 раз больше скорости поглощения диоксида углерода. В противном случае из-за улавливания углекислого газа потребовались бы высокие затраты тепла на подогрев и регенерацию раствора.

Для аммиачной сероочистки используются форсуночные абсорберы различных типов (с провальными тарелками, с двухступенчатыми пластинчатыми тарелками и др.). Эффективность аммиачной сероочистки зависит от последующего способа улавливания аммиака. Эффективное улавливание достигается при соотношении в растворе после улавливания аммиак : сероводород, равном  $\frac{1}{2}$ .

При равновесной концентрации аммиака при 25–28 °С около 1,5 % сероемкость поглотительного раствора составляет 6–7,5 г/дм<sup>3</sup>. При этом полнота улавливания сероводорода достигает 75–85 % (масс.). Увеличение избытка аммиака или концентрации аммиачной воды позволяет повысить полноту извлечения сероводорода до 98 % (масс.) и более. Однако увеличение концентрации аммиака в поглотителе выше 20 г/дм<sup>3</sup> (2 % (масс.)) приводит к десорбции аммиака в КГ и необходимости его доулавливания из КГ с возвратом в цикл.

По сравнению с окислительными круговые способы сероочистки характеризуются меньшими затратами, однако они обеспечивают и меньшую глубину очистки. Применение круговой сероочистки для КХП, где аммиак улавливается серной кислотой с получением сульфата аммония, нерационально, так как для получения аммиачного раствора требуется монтаж и эксплуатация дополнительного абсорбера. Хорошо совмещается эта технология с поглощением аммиака в круговом аммонийно-фосфатном процессе.

В практике промышленных предприятий ФРГ, США, Великобритании и ряда других стран используются различные варианты сероочистки аммиачной водой. При этом аммиак и сероводород удаляются из КГ циркулирующим водным раствором в абсорберах. Насыщенный раствор после абсорберов регенерируют отгонкой паром в дистилляционных колоннах. Выходящая сверху колонны смесь паров подвергается дальнейшей переработке с получением товарной продукции. Пример технологической схемы аммиачной сероцианоочистки КГ, совмещенной с улавливанием аммиака, приведен на рис. 9 [2, с. 271].

Достоинства способа:

- очистка КГ от сероводорода и цианистого водорода в начале технологической цепочки улавливания, что обеспечивает возможность сочетания различных вариантов сероочистки с извлечением аммиака;

- образование нерегенерируемых солей в аммиачном способе значительно меньше, чем при вакуум-карбонатной очистке, а образующиеся сточные воды, содержащие тиосульфат и тиоцианат аммония, могут перерабатываться по обычной технологии вместе с надсмольной водой.

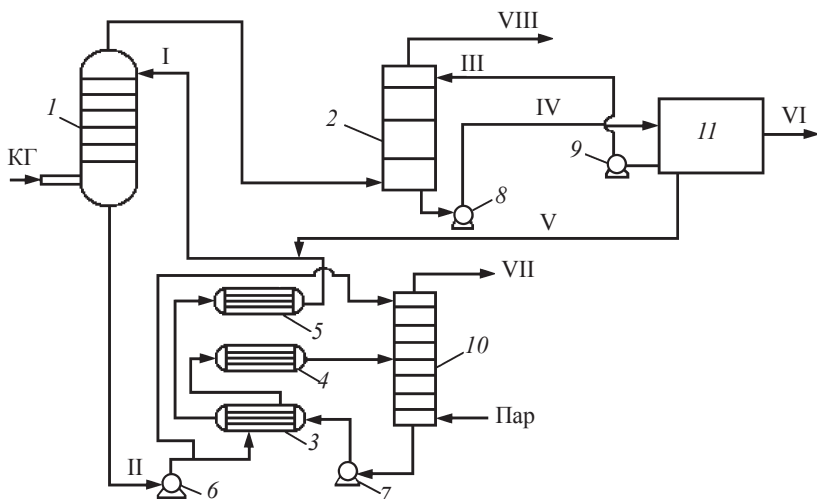


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема аммиачной сероцианоочистки, совмещенной с улавливанием аммиака:

1 — сероводородный абсорбер; 2 — аммиачный абсорбер; 3 — теплообменник; 4 — подогреватель; 5 — холодильник; 6–9 — насосы; 10 — сероводородная колонна; II — блок переработки раствора ДАФ в безводный аммиак; I — аммиачная вода; II — аммиачная вода, насыщенная сероводородом; III — раствор МАФ; IV — раствор ДАФ; V — концентрированная аммиачная вода; VI — безводный аммиак; VII — концентрированный СВГ; VIII — очищенный КГ

Аммиачная сероцианоочистка имеет ряд следующих особенностей, которые должны учитываться при проектировании и эксплуатации установок:

1) полнота улавливания циановодорода (HCN) колеблется в широких пределах — от 20–30 до 85–95 % (масс.), в зависимости от принятых концентраций аммиачной воды и используемого избытка аммиака;

2) перед аммиачной сероочисткой требуется охлаждение КГ до 20–25 °С, тогда как при вакуум-карбонатной сероочистке можно работать и при 40–45 °С;

3) в связи с размещением аммиачной сероцианоочистки до улавливания аммиака и бензола в технологическую схему необходимо включать предварительную абсорбционную очистку КГ

от паров и аэрозолей нафталина до остаточного содержания не более  $0,027 \text{ г/м}^3$  ( $20^\circ \text{C}$ ) поглотительным или соляровым маслом;

4) используемое для регенерации поглотительных растворов аммиачной сероочистки оборудование должно быть изготовлено из устойчивых к коррозионному воздействию материалов (чугун, сплавы алюминия и титана).

### 4.3. Утилизация уловленного сероводорода

#### 4.3.1. Получение серной кислоты

При регенерации поглотительных растворов круговых методов сероочистки, полученных при очистке КГ, богатого сероводородом, выделяется сероводородный газ (СВГ), содержащий 80–90 % (об.) сероводорода. В качестве примесей в нем присутствуют диоксид углерода и цианистый водород (до 3–5 % (об.)). В свою очередь, при регенерации поглотительных растворов, полученных при очистке КГ, бедного по сероводороду, в СВГ может содержаться до 40 % (об.) цианистого водорода.

Переработка СВГ возможна по двум вариантам: с получением серной кислоты (1-й вариант) или элементарной серы (2-й вариант). На КХП, имеющих вакуум-карбонатные сероочистки, применяют переработку СВГ только в серную кислоту, чтобы использовать ее для удовлетворения нужд КХП, например, на очистку бензола и производство сульфата аммония. Для реализации этой технологии, по аналогии с известным контактным методом получения серной кислоты, необходимо решить несколько задач:

1. Предотвратить окисление содержащегося в СВГ цианистого водорода до оксида азота (реакция (27)) и обеспечить окисление цианистого водорода до азота (реакция (28)):



Это возможно за счет сжигания сероводорода в две ступени в специальной печи. На первой ступени при недостатке кислорода



воздуха происходит частичное окисление сероводорода, при этом цианистый водород окисляется до азота. Затем вводят дополнительное количество воздуха и дожигают сероводород и частично образовавшуюся серу до диоксида серы.

2. Использовать такие катализаторы контактного производства серной кислоты, активность которых не снижается в присутствии водяных паров, образующихся при сжигании сероводорода, и, тем самым, исключить традиционный узел осушки СВГ перед контактированием, как в других производствах. Такой процесс получения серной кислоты из коксохимического СВГ получил наименование «мокрый катализ». В качестве катализатора в этом процессе обычно применяется ванадиевая контактная масса (БВВ):



3. Устранить недостатки «мокрого катализа», заключающиеся в получении после контактного аппарата смеси серного ангидрида и водяного пара в паровой фазе. При охлаждении этой смеси серная кислота конденсируется в виде мелкодисперсного тумана. Причем при охлаждении через стенку или при смешении с холодным воздухом в туман переходит вся кислота. Улучшить разрушение такого тумана позволяет применение для охлаждения и растворения конденсирующихся паров циркулирующей серной кислоты. Однако и в этих условиях вместе с газом выносятся до 30–35 % (масс.) кислоты в виде тумана, который улавливается в электрофилтре и возвращается в сборник.

В отличие от кислоты, получаемой из природной серы, из серного колчедана и отбросных газов цветной металлургии, серная кислота, полученная «мокрым катализом» (при соблюдении норм сжигания СВГ, исключая образование оксидов азота), характеризуется высокой чистотой и отсутствием примесей посторонних элементов.

Следует отметить, что способ «мокрого катализа» перспективен для внедрения на тех КХП, где не используется серная кислота, т. е., где вместо СА производится безводный аммиак, а бензолные углеводороды и нафталин очищаются гидрированием. Вариант технологической схемы получения серной кислоты методом «мокрого катализа» приведен на рис. 10 [1, с. 273].

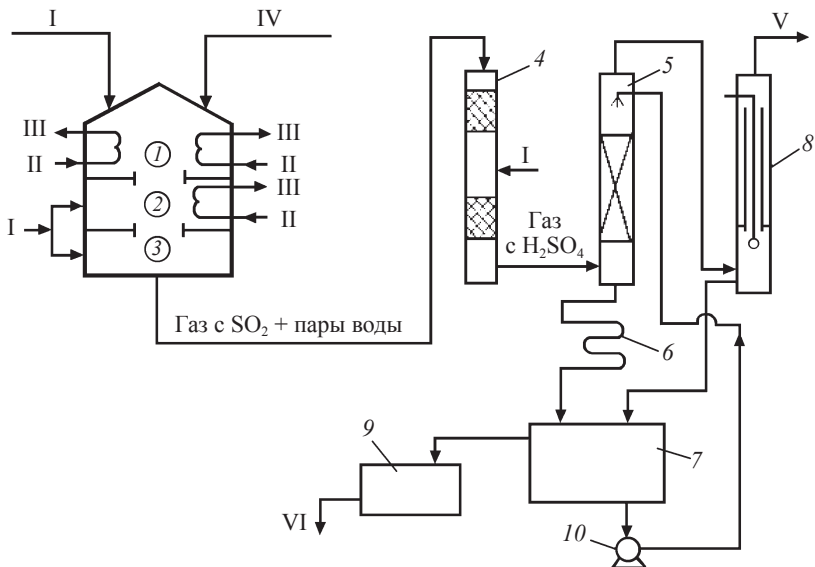


Рис. 10. Технологическая схема получения серной кислоты из СВГ:

1 — первая камера печи с котлом-утилизатором; 2 — камера дожигаания; 3 — камера смешения; 4 — контактный аппарат; 5 — абсорбер-конденсатор; 6 — оросительный холодильник; 7 — сборник кислоты; 8 — электрофилтр; 9 — сборник готовой кислоты; 10 — насос; I — воздух; II — конденсат; III — пар; IV — сероводородный газ; V — выхлопные газы; VI — товарная серная кислота

*Описание схемы:* СВГ поступает в печь с котлом-утилизатором 1, где сжигается при недостатке воздуха, и далее с температурой 780–800 °С поступает в камеру дожигаания 2, куда подается дополнительный воздух. Это обеспечивает снижение температуры до оптимальной 440–460 °С и необходимое количество кислорода для получения диоксида серы. В контактный аппарат 4 вводится дополнительно холодный воздух для регулирования температуры процесса. Охлаждение газа проводится в абсорбере-конденсаторе 5 холодной серной кислотой.

Вытекающая из абсорбера-конденсатора 5 нагретая серная кислота охлаждается в оросительных холодильниках 6 и стекает в сборник 7, с которого часть кислоты насосом 10 вновь подается

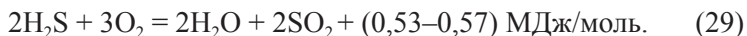
на орошение аппарата 5, а избыточная кислота направляется в сборник готовой продукции 9. Остатки тумана серной кислоты улавливаются в электрофилтре 8, с которого стекают в сборник 7. Получают 93–94 %-ную серную кислоту, свободную от примесей металлов и других загрязнителей.

### **4.3.2. Получение серы**

Другое направление переработки СВГ КХП — это каталитическое окисление сероводорода до элементной серы. Суть метода заключается в частичном окислении сероводорода в условиях, когда примерно 1/3 его окисляется до оксида серы, а цианистый водород и аммиак — до азота. Далее продукты сгорания СВГ подвергаются каталитической обработке на боксите при 270–300 °С. При этом непрореагировавший сероводород окисляется диоксидом серы до элементной серы, которая охлаждается и конденсируется испаряющейся водой в нижней части аппарата. Несконденсированная сера поглощается в скрубберах при промывке газов жидкой серой при 130–140 °С.

Эта технология применяется в отечественной газовой промышленности для окисления сероводорода, извлеченного из природного газа Оренбургского и Астраханского месторождений, а также на КХП ПАО «ММК». Она обеспечивает превращение в серу 90–98 % (масс.) перерабатываемого сероводорода. В технической литературе каталитический способ получения серы из сероводорода называют методом Клауса. В общем виде процесс Клауса состоит из двух основных стадий.

Первая стадия — термическое окисление, где исходный СВГ сжигается при 900–1 350 °С (пламенное окисление) со стехиометрическим количеством кислорода воздуха в соответствии с реакцией (29):



В этой стадии расходуется до 1/3 исходного сероводорода и выделяется значительное количество тепла, которое перед стадией катализа должно быть утилизировано. Для этого выходящий из реактора газ охлаждается в котле-утилизаторе.

Вторая стадия — каталитическое превращение в серу остаточного (2/3) сероводорода и диоксида серы (реакция (30)). Процесс идет при 220–250 °С, в качестве катализаторов используют бокситы и оксид алюминия.



Относительно низкие температуры этой стадии обусловлены выделением тепла. Процесс ведут в одном или нескольких реакторах с катализатором на основе окиси алюминия. После каждого реактора газ подается на охлаждение в конденсатор, из которого выводится жидкая сера. Перед поступлением в следующий реактор газ подогревается до требуемой температуры.

Из уравнения реакции (30) видно, что для достижения более полной конверсии сероводорода в серу в перерабатываемом СВГ необходимо поддерживать соотношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2 : 1$ . Реакция обратимая и экзотермическая. При повышении температуры равновесие смещается в сторону снижения выхода серы, а при низкой температуре происходит замедление скорости реакции. Поэтому в каталитическом реакторе поддерживают оптимальную температуру с учетом исходных концентраций реагирующих компонентов.

Перед сбросом отходящих (выхлопных) газов в атмосферу их подают на стадию обезвреживания, где оставшийся сероводород, а также другие серосодержащие примеси окисляются до двуокиси серы в избыточном количестве кислорода воздуха и при сжигании дополнительного топлива.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Окислительные технологии очистки КГ от сероводорода и цианистого водорода.
2. Круговые методы очистки коксового газа на примере вакуум-карбонатного и аммиачного способов очистки.
3. Комплексные технологии очистки коксового газа от аммиака, сероводорода и цианистого водорода.
4. Утилизация сероводородного газа. Получение серы методом Клауса.

## **5. КОНЕЧНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА. УЛАВЛИВАНИЕ СЫРОГО БЕНЗОЛА**

### **5.1. Технологическая схема конечного охлаждения**

После очистки от аммиака в сульфатном отделении в КГ остаются цианистый водород, сероводород, пары и аэрозоли нафталина. Для снижения отрицательного влияния нафталина, образующего взвеси и твердые отложения, для конечного охлаждения КГ в основном применяют холодильники непосредственного действия.

Насыщенный влагой КГ поступает с сульфатного отделения в конечные газовые холодильники (КГХ) с температурой 55–60 °С, в которых охлаждается (орошается) водой, циркулирующей в закрытом грязном оборотном цикле. Большая часть поглощаемого при этом тепла — это тепло конденсации водяного пара КГ.

В качестве охлаждающей КГ воды используется грязная оборотная вода, образующаяся в КГХ в результате конденсации остаточных водяных паров КГ. Образующийся избыток воды непрерывно выводится из грязного оборотного цикла. Охлаждение нагретой воды грязного оборотного цикла проводится в теплообменниках с использованием в качестве охлаждающей среды технической воды чистого оборотного цикла, охлаждаемой в градирнях.

Следует отметить, что длительное время охлаждение грязной оборотной воды проводилось в открытом цикле с использованием градирен, что существенно упрощало технологию охлаждения КГ, но приводило к загрязнению окружающей среды высокотоксичными соединениями: цианидами, сероводородом и др.

Температура КГ после КГХ в летний период поддерживается не выше 35 °С, а зимой (при работе бензольных абсорберов на каменноугольном поглотителе) — не ниже 20 °С. Схема конечного охлаждения КГ с закрытым грязным оборотным циклом охлаждающей воды приведена на рис. 11 [3, с. 104 с изм.].



Подобные схемы начали внедряться на КХП РФ с 80-х гг. XX в., что способствовало существенному улучшению экологической обстановки.

*Описание схемы с использованием КУС для очистки оборотной воды от нафталина:* очищенный от аммиака КГ I поступает в КГХ I, состоящий из двух секций — верхней охлаждающей и нижней экстракционной. Охлаждающая секция заполнена насадкой (например, регулярной металлической), орошаемой грязной циркулирующей водой V. В экстракционной секции происходит извлечение нафталина из циркулирующей воды горячей КУС (или поглотительным маслом) до содержания в КГ не более  $1 \text{ г/м}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ). Из верхней части КГХ I охлажденный и очищенный коксовый газ II передается в бензольные абсорберы на улавливание БУ.

Для нагрева КУС в нижней части КГХ I находится паровой подогреватель типа «труба в трубе» (не показан), обеспечивающий поддержание температуры КУС в пределах  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ . (При необходимости для отмывки ПГХ от отложений КУС подается в форсунки 8 и 9 и в трубопровод циркулирующей воды V.)

Из сборника 2 КУС подается в нижнюю (экстракционную) часть КГХ I, куда из охлаждающей верхней части КГХ I по центральной трубе перетекает нагретая коксовым газом охлаждающая вода. За счет меньшей удельной плотности она поднимается вверх и проходит через слой горячей КУС, экстрагирующей из нее нафталин, и поступает в отстойники 2 для отделения от КУС. Очищенная от нафталина и отделенная от КУС вода XIV передается в сборник 5, с которого насосом прокачивается через кожухотрубчатые теплообменники 6, где охлаждается чистой оборотной водой VI и вновь подается на охлаждение КГ в КГХ I. При этом часть воды со сборника 5, минуя теплообменники 6, либо сбрасывается на БХУ как продувочная вода КГХ — поток XI, либо предварительно подается в отдувочные колонны для удаления из нее цианидов и сероводорода перед биологической очисткой. Парогазовая смесь, содержащая отдутые загрязнители, направляется в газопровод прямого КГ перед ПГХ.

Охлаждающая чистая оборотная вода движется по трубному пространству противотоком к охлаждаемой грязной оборотной

воде, движущейся в межтрубном пространстве блоков, состоящих из двух кожухотрубчатых теплообменников 6, установленных последовательно. Нагретая чистая оборотная вода VII после теплообменников 6 подается на охлаждение в градирни, откуда в охлажденном виде (VI) насосом возвращается в водооборотный цикл КГХ. В качестве теплообменников 6 могут быть использованы аппараты различных конструкций (пластинчатые, спиральные, кожухотрубчатые и др.).

## 5.2. Отделение абсорбции (улавливания) бензольных углеводородов из КГ

### 5.2.1. Особенности и схема улавливания бензольных углеводородов

Для улавливания БУ из КГ в качестве абсорбентов КХП обычно применяют собственное, получаемое при переработке КУС, поглочительное масло. Масла нефтяного происхождения в РФ используют только два завода — ООО «Москокс» и ПАО «Уральская сталь». Процесс улавливания БУ — это чисто физическая абсорбция, не связанная с дополнительным химическим взаимодействием, поэтому описывается обычным уравнением абсорбции:

$$G = K_{об} \cdot F \cdot \Delta P_{ср},$$

где  $G$  — количество абсорбированного вещества, кг/ч;  $K_{об}$  — общий коэффициент скорости абсорбции,  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}$ ;  $F$  — поверхность контакта фаз,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta P_{ср}$  — среднелогарифмическая движущая сила абсорбции, Па.

Абсорбцию БУ ведут при давлении, близком к атмосферному. Малые парциальные давления БУ в КГ обуславливают в качестве лимитирующей абсорбции стадию диффузии в газовой фазе. При содержании БУ в КГ, поступающем на очистку  $30\text{--}33 \text{ г/м}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), содержание собственно бензола в нем составляет около  $24 \text{ г/м}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), а его парциальное давление —  $0,69 \text{ кПа}$ . В КГ после очистки — около  $0,02 \text{ кПа}$ .



Движущая сила процесса с достаточной точностью может быть определена по уравнению

$$\Delta P = P_{\text{об}} \cdot Y - H \cdot X = P_{\text{об}} \cdot Y - \gamma \cdot P_0 \cdot X,$$

где  $P_{\text{об}}$  — общее давление абсорбции;  $Y$  и  $X$  — мольно-долевые концентрации поглощаемого вещества в газовой и жидкой фазах соответственно;  $H$  — константа Генри;  $P_0$  — упругость паров над чистым поглощаемым веществом при температуре абсорбции;  $\gamma$  — коэффициент активности, характеризующий неаддитивность упругости паров над поглотителем.

Для нефтяного поглотительного масла  $\gamma$  находится в пределах 1,06÷1,09; для каменноугольного — 1,14÷1,18. Низкие парциальные давления БУ в КГ обеспечивают невысокое содержание БУ в насыщенных поглотителях (не более 2–3 % (масс.)). Это приводит к их большому расходу на орошение абсорберов и, соответственно, к значительному расходу энергии на их нагрев для последующей десорбции БУ. В каменноугольном масле нормируются содержания нафталина и фенолов, которые не должны превышать, соответственно, 10 и 0,5 % (масс.).

Из-за меньшей молекулярной массы каменноугольное масло обладает лучшей поглотительной способностью, чем нефтяное. Поэтому насыщение его БУ больше, чем в нефтяном, соответственно, 2,0–2,5 и 1,5–2,0 % (масс.). Расход подаваемых на орошение абсорберов масел в расчете на 1 т коксующей шихты составляет 0,5 м<sup>3</sup> — для каменноугольного и 0,65 м<sup>3</sup> — для нефтяного.

Таким образом, при использовании каменноугольного масла затраты энергии на его перекачивание и нагрев, а также капитальные затраты на теплообменную аппаратуру, соответственно, меньше, чем при использовании нефтяного масла. Однако потери нефтяного масла и его расход на их восполнение в процессе использования меньше, чем у каменноугольного и составляют, соответственно, 100–140 и 50–100 кг/т БУ.

Это обусловлено более низкой температурой кипения каменноугольного масла, чем нефтяного, а также образованием и накоплением в нем полимеров и высококипящих углеводородов с высокими температурами застывания, что приводит к необходимости вывода

на регенерацию его большего количества. К числу других недостатков каменноугольного масла, как поглотителя, следует отнести растворение в нем тиоцианатов, цианидов и хлоридов за счет комплексообразования, происходящего за счет донорно-акцепторного их взаимодействия с ароматическими углеводородами масла.

Нефтяное масло химически более стабильно, однако по мере использования в нем накапливается мелкодисперсный шлам, состоящий из неорганических веществ (роданид аммония и  $\pi$ -комплексы БУ с неорганическими веществами), для отделения которого предусматривают систему отстаивания.

В технологии улавливания БУ используются следующие термины:

- «сырой бензол» — продукт, полученный путем извлечения (десорбции) бензольных углеводородов из поглотительного масла, использованного для улавливания их из КГ;

- масло «бензене» — масло, насыщенное БУ; получается в процессе улавливания БУ из КГ;

- масло «дебензене» — масло обезбензолненное; получается после десорбции БУ из масла «бензене».

Характеристика каменноугольного и нефтяного поглотительных масел представлена в табл. 4.

Таблица 4

## Характеристика каменноугольного и нефтяного поглотительного масла

Каменноугольное масло			Нефтяное масло (дизельное топливо)		
Дебензене		Бензене			
Показатель	Значение	Состав	Содержа- ние, %	Показатель	Значение
Плотность, кг/м³	1 040–1 070	Бензол и его гомологи	0,3–1,2	Плотность, кг/м³, не более	890
Мол. масса, г	170–180	Инден и индан	0,3–0,8	Температура застывания, °С, не выше	–20
Вязкость, η, не более Отгон до 230 °С, % не более	2,25	Нафталин	8,2–10,3	Вязкость при 50 °С, °Э, не более	1,5
	2,0	2-Метилнаф- талин	6,2–9,5	Содержание воды, %, не более	0,2
Начало кипения, °С	Не нормируется  Не менее 95 Не нормируется  0,5	1-Метилнаф- талин	3,3–4,7	Начало кипения, °С, не ниже	265
Выкипает в интерва- ле 230–300 °С, %		Диметил- нафталин	6,6–10,3	Отгон до 350 °С, %, не менее	95
Отгон до 350 °С		Дифенил	4,5–8,0	Расслаиваемость с водой	Полная
Содержание воды, %, не более		Аценафтен	15,0–21,0	Молекулярная масса	230–240
Температура застывания, °С	Не дает осадка при охлаждении до 0 °С	Дифенилен- оксид	15,5–21,2	Кислотное число, мг КОН /1 г масла	≤ 1,40
—	—	Флуорен	9,9–103	Вязкость (кинематическая) при 50 °С, мм²/с	3,6–6,2
		Антрацен	3,5–4,7		

Следует отметить, что наилучшие результаты по улавливанию сырого бензола обеспечивает «соляровое масло». Однако в настоящее время нефтяной промышленностью выпускается не соляровое масло, а дизельное топливо (см. табл. 4), т. е. более широкая фракция углеводородов, которая обеспечивает эффект улавливания намного хуже каменноугольного масла.

При многократном использовании масел увеличивается их вязкость и плотность. Это приводит к увеличению расхода энергии на их перекачивание и нагревание, наряду с уменьшением коэффициента абсорбции БУ и коэффициента теплопередачи в системе теплообмена. Поэтому для нормальной работы бензольных установок необходимо поддерживать стабильность физико-химических свойств масел (молекулярная масса, вязкость и плотность).

На процесс абсорбции БУ влияет полнота очистки КГ от аммиака, поэтому запрещается улавливать БУ, если не работает или неудовлетворительно работает система улавливания аммиака.

Абсорбция БУ проводится в колонных аппаратах — насадочных абсорберах, имеющих относительно невысокое сопротивление (не более 1 кПа у одного аппарата). Важным условием их работы является правильный выбор массообменных устройств — типа насадки. На старых заводах наиболее распространены деревянные «хордовые» насадки. На новых заводах чаще используют алюминиевые плоскопараллельные и z-образные насадки.

Технологическая схема улавливания БУ представлена на рис. 12.

Поглотительное масло сорбирует из КГ, наряду с бензольными углеводородами, цианистый водород, аммиак и соли аммония. При переходе КХП на работу с открытого на закрытый оборотный цикл КГХ концентрация этих примесей в оборотной охлаждающей КГ воде возрастает следующим образом: аммиака и солей аммония — в 2 раза; сероводорода — в 1,5 раза; тиоцианатов и цианидов — в 3–5 раз. Причем поглощение этих веществ из КГ увеличивается при наличии в поглотительном масле даже небольшого количества эмульгированной воды.

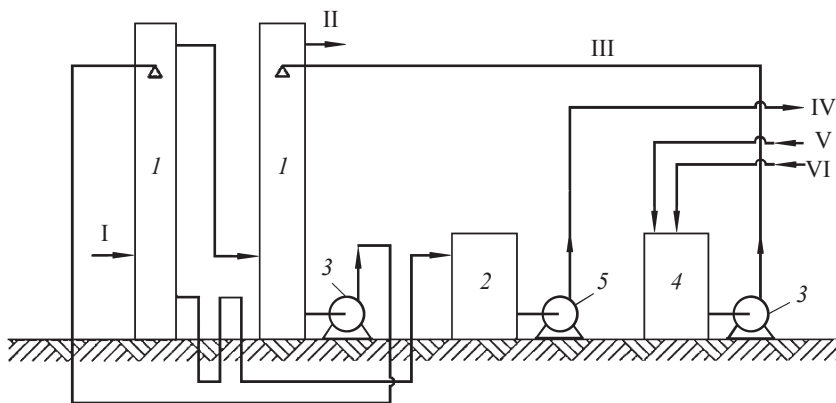


Рис. 12. Технологическая схема улавливания БУ из КГ:

*1* — бензольные абсорберы; *2* — сборник масла бенzene; *3* — насосы подачи масла бенzene в абсорберы; *4* — сборник масла бенzene; *5* — насос подачи масла бенzene на дистилляцию; *I* — КГ на улавливание БУ; *II* — очищенный от БУ КГ; *III* — масло бенzene в абсорбер; *IV* — масло бенzene на дистилляцию; *V* — масло бенzene с дистилляции; *VI* — свежее масло

### **5.2.2. Десорбция БУ из поглотительного масла в бензольных колоннах**

Насыщенное БУ до равновесной концентрации 2,0–3,0 % (об.) поглотительное масло бенzene с абсорберов поступает в бензольное отделение для дистилляции (десорбции) БУ острым паром. Этот процесс ведут в ректификационных колоннах (десорберах) до нормативного остаточного содержания БУ в масле не более 0,2 % (об.) при использовании нефтяного масла и не более 0,3 % (об.) для каменноугольного масла. Выделение БУ из поглотительного масла основано на разнице температур кипения. БУ выкипают в основном до 180 °С, а масла кипят при более высокой температуре. Причем полное выделение БУ из масла достигается только при температуре 250–300 °С. Такие температуры отрицательно влияют на качество поглотительного масла, поэтому для снижения температуры процесса дистилляцию ведут с помощью острого пара, что позволяет поддерживать температуру каменноугольного масла бенzene перед

поступлением в колонну (после подогревателей) в пределах 130–140 °С, а для нефтяного — 125–135 °С.

В зависимости от способа подогрева различают два варианта технологии: «паровой» и «огневой». В традиционном «паровом» варианте насыщенное БУ масло перед колонной нагревают глухим паром с давлением 0,5–0,6 МПа до 135–140 °С. Для уменьшения температуры кипения масла в колонну подают острый пар (2–3 т/т сырого бензола).

Недостатки способа: большой объем аппаратуры; значительный расход пара и охлаждающей воды; образование большого объема сточных вод, содержащих бензол, цианид и роданид аммония.

В «огневом» варианте нагрев масла проводится до 180 °С в трубчатой печи, что способствует снижению расхода острого пара на десорбцию БУ в 4–5 раз, и, соответственно, — объема образующихся стоков. С учетом экономической целесообразности огневой способ нагрева масла применяется на КХП чаще, чем паровой. Вариант технологической схемы выделения двух видов бензолов из поглотительного масла с оптимальным использованием вторичных тепловых ресурсов и паровой регенерацией поглотительного масла показан на рис. 13 [1, с. 282].

*Описание схемы:* холодное насыщенное БУ масло бензене сначала подогревается в трубчатке дефлегматора 6 парами воды и сырого бензола, а затем — в масляном теплообменнике 7 горячим маслом, выходящим с бензольной колонны 10, и окончательно — в паровом подогревателе или в трубчатой печи 9. Далее нагретое масло направляется в верхнюю часть колонны 10 для отгонки БУ. В нижнюю часть колонны 10 подается острый пар, а также пары воды и масла из парового регенератора 11.

Из верхней части колонны 10 отводятся пары воды, сырого бензола и масла в соотношении бензол : масло в парах, равном, соответственно, 1 : 1. Это объясняется тем, что бензольная колонна представляет, по существу, только исчерпывающую секцию фракционной колонны, и состав паровой фазы на шлеме колонны соответствует равновесию в системе.

Функцию укрепляющей секции выполняет дефлегматор 6, в котором за счет охлаждения происходит фракционная конденсация

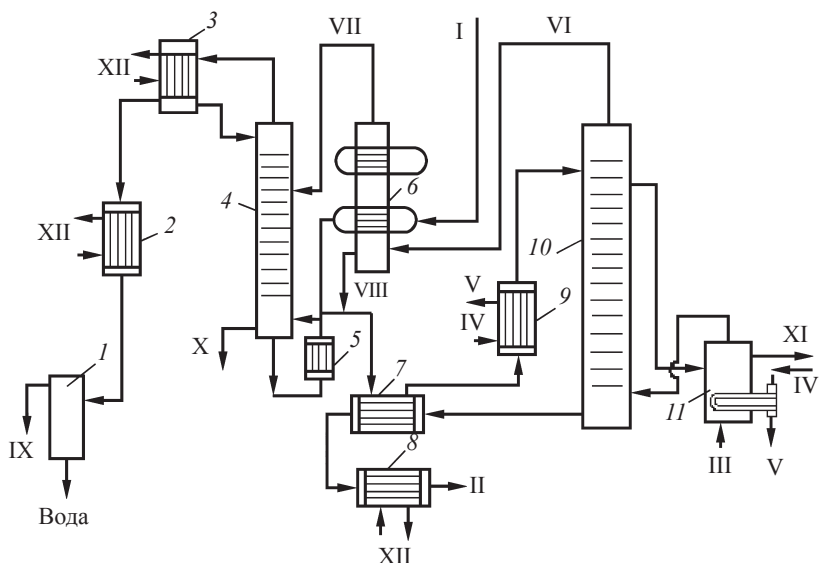


Рис. 13. Технологическая схема получения бензолов двух видов:

1 — сепаратор; 2 — конденсатор; 3, 6 — дефлегматоры; 4 — разделительная колонна; 5, 9 — подогреватели; 7 — теплообменники; 8 — холодильник; 10 — бензольная колонна; 11 — паровой регенератор; I — масло бенzene; II — масло дебенzene; III — острый пар; IV — глухой пар; V — конденсат водяного пара; VI — пары воды, БУ и масла; VII — пары воды и БУ; VIII — флегма; IX — СБ-1; X — СБ-2; XI — полимеры; XII — оборотная техническая вода

большей части масла (отношение бензол : масло в парах на выходе с дефлегматора, соответственно, 9 : 1). Конденсирующееся масло (флегма) смешивается с поступающим в колонну насыщенным маслом. Пары из дефлегматора 6 поступают в разделительную колонну 4, снабженную подогревателем 5 и дефлегматором 3. Здесь протекает фракционная конденсация тяжелого бензола (СБ-2, начало кипения 150 °С), который выводится с низа колонны.

Пары воды и легкого бензола (СБ-1, выкипает до 150 °С) поступают с верха колонны 4 в конденсатор 2, откуда конденсат направляется в сепаратор 1. С низа сепаратора 1 отводится загрязненная солями и бензолом сепараторная вода, а сверху — СБ-1. Горячее обезбензоленное масло из нижней части колонны 10 поступает

в масляный теплообменник 7, а оттуда — в холодильник 8. Около 1–2 % масла непрерывно отводится в регенератор 11, где в токе острого пара и при дополнительном подогреве глухим паром до 170–175 °С перегоняется большая часть масла. Пары масла возвращаются в колонну 10, а высококипящие остатки (полимеры) выводятся из системы. (Свежее каменноугольное масло имеет мол. массу 160–170, а оборотное — 190–220.)

На КХП применяются технологии получения сырого бензола как неразделенного на первый и второй, так и технологии с получением СБ-1 (конец кипения 150 °С) и СБ-2 (начало кипения 150–160 °С). В табл. 5 приведены требования к качеству и состав получаемых на КХП видов СБ, а в табл. 6 — состав и основные физико-химические свойства компонентов сырого бензола.

Таблица 5

### Характеристика сырого бензола

Показатель	Норма для марки		
	БС	БС-1	БС-2
Внешний вид	Прозрачная жидкость от светло- до темно-коричневого цвета, не содержащая взвешенных частиц		
Фракционный состав: массовая доля отгонов, %:	Не нормируется		12
	до 150 °С, не более	91	Не нормируется
	до 180 °С, не менее	Не нормируется	
до 200 °С, не менее	Не нормируется		45
Температура конца отгона 97 %-ной пробы, °С, не выше	Не нормируется	140	Не нормируется
Массовая доля бензола в отгоне до 180 °С, %, не менее	Не нормируется		



## Состав сырого бензола

Показатель	Плотность при 20 °С, т/м <sup>3</sup>	Молеку- лярная масса	$T_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст., °С	$T_{\text{кристаллиз}}$ , °С	Содержа- ние, % (масс.)
<i>Ароматические (бензольные) углеводороды</i>					
Бензол	0,879	78,06	80,1	+5,53	55–75
Толуол	0,867	92,06	110,6	–95,0	11–22
Метаксилол	0,864	106,08	139,1	–47,9	2,0–3,5
Параксилол	0,861	106,08	138,35	+13,3	0,5–1,2
Ортоксилол	0,880	106,08	144,4	–25,3	0,5–1,3
Этилбензол	0,867	106,08	136,2	–94,9	0,2–0,4
<i>Триметилбензолы</i>					
1, 3, 5-Мезитилен	0,865	120,09	164,6	–51,7	0,1–0,3
1, 2, 4-Псевдокумол	0,876	120,09	169,3	–43,8	0,2–0,4
1, 2, 3-Гемеллитол	0,865	120,09	176,1	–25,5	0,05–0,1
<i>Непредельные соединения</i>					
Амилены (изомер- ные алкены)	0,65–0,68	70,1	25–42	—	0,5–0,8
Циклопентадиен	0,804	66,06	42,5	—	0,6–1,0
Стирол	0,907	104,08	145,2	–30,6	0,4–0,8
Кумарон	1,051	118,06	172,0	–17,8	0,5–1,0
Инден	0,998	116,09	181,6	–1,7	1,5–2,5
<i>Сернистые соединения</i>					
Сероуглерод	1,263	76,14	46,5	–110,8	0,2–1,5
Тиофен с гомологами	1,032	84,1	84,1	–37,1	0,2–1,8
Сероводород	—	34,02	–60,4	–85,5	0,1–0,2
<i>Прочие примеси</i>					
Пиридин	0,986	79,05	115,4	–42	0,1–0,2
Фенол	1,054	94,06	181,9	+40,6	0,1–0,3
Нафталин	1,146	128,08	217,9	+80,2	0,5–1,5
Насыщенные углеводороды	0,68–0,76	—	—	—	0,6–1,5

### 5.2.3. Регенерация поглотительного масла

Восстановление поглотительных свойств нефтяного и каменноугольного масел обеспечивается путем удаления из них продуктов уплотнения. Выделение шламов и разрушение эмульсий в нефтяном масле производится его отстаиванием с подогревом в аппаратах — деэмульгаторах. Уменьшение содержания солей производится его промывкой конденсатом пара.

На практике применяется два способа регенерации каменноугольного поглотительного масла: в трубчатой печи и паровой. Регенерацию каменноугольного поглотительного масла осуществляют нагревом в трубчатой печи (первый способ) или паровых подогревателях (второй способ) с последующей отгонкой легких погонцов острым паром.

Технологическая схема регенерации масла с использованием огневого нагрева в трубчатой печи приведена на рис. 14 [1, с. 283].

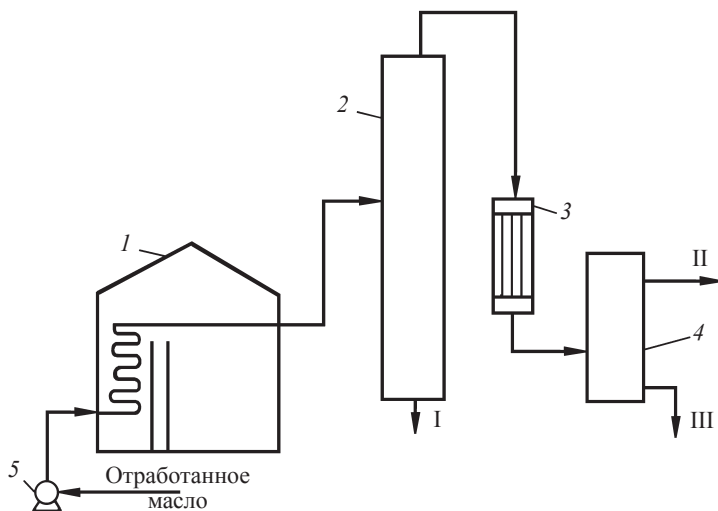


Рис. 14. Технологическая схема регенерации поглотительного масла в трубчатой печи:

1 — трубчатая печь; 2 — испаритель; 3 — конденсатор; 4 — сепаратор; 5 — насос;  
I — полимеры; II — вода; III — регенерированное масло

*Описание схемы:* 1–2 % от циркулирующего масла дебензене отводится с одной из верхних тарелок бензольной колонны и подается в узел регенерации, где прокачивается через змеевики трубчатой печи 1, нагреваемой дымовыми газами до 280–290 °С. Нагретое масло поступает в испаритель 2, куда подается небольшое количество перегретого пара для улучшения разделения слоев. Образующаяся смесь паров масла и воды направляется в конденсатор 3, а из него в сепаратор 4 для отделения воды от масла. В испарителе 1 остается густая смолистая часть — полимеры, которая выводится в накопитель с низа испарителя. Регенерированное масло возвращается в цикл, а полимеры передаются на утилизацию.

В паровом способе регенерации 1–2 % от циркулирующего масла дебензене нагревается в регенераторе, обогреваемом глухим паром давлением 0,6–0,7 МПа, только до 170–180 °С. Испарение масла происходит в процессе барботажа через него острого пара, подаваемого в регенератор. Образовавшиеся пары БУ и легколетучих компонентов масла направляются в низ бензольной колонны, а образующиеся в регенераторе высококипящие полимеры передаются на утилизацию или используются как товарный продукт.

Недостаток парового способа заключается в том, что вместе с парами масла в бензольную колонну поступают сероводород и цианистый водород, образующие коррозионно-активные тиоцианаты. При огневой регенерации достигается более полное освобождение масла от коррозионных солей и вывод их из цикла с сепараторной водой.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Конечное охлаждение коксового газа с закрытым циклом охлаждающей воды.
2. Схема абсорбции БУ (сырого бензола) из коксового газа поглотительным маслом.
3. Десорбция сырого бензола из поглотительного масла.
4. Регенерация поглотительного масла. Огневой и паровой способы нагрева масла.

## 6. ПЕРЕРАБОТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА

### 6.1. Общие принципы переработки сырого бензола

Сырой бензол (СБ) — сложная смесь химических соединений. Основными из них являются ароматические (бензольные) углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, триметилбензолы и этилтолуолы), примеси сернистых (сероуглерод, тиофен, меркаптаны, сульфиды) и непредельных соединений (циклопентадиен, стирол и инден), а также гетероциклических ароматических углеводородов (пиридин и его гомологи). Качество СБ определяется величиной отгона до 180 °С, которая чем больше, тем выше его качество.

Каменноугольный СБ является сырьем для получения чистых бензольных углеводородов (БУ) и фракций, обогащенных по какому-либо компоненту. С учетом нормируемых показателей (см. табл. 6) требуется очистка фракций СБ от примесей сернистых и непредельных соединений, а иногда и от насыщенных углеводородов. Примеси в виде тиофена и его гомологов, при применении БУ для органического синтеза и других целей, отравляют катализатор и ухудшают потребительские свойства готового продукта. Непредельные соединения, полимеризуясь, образуют растворимые в БУ смолистые вещества, придающие им интенсивную желтую окраску.

Насыщенные соединения в СБ и выделенном из него бензоле представлены углеводородами жирного и гидроароматического ряда (циклогексан, н-гептан, метилциклогексан), которые могут быть вредными в ряде процессов органического синтеза на основе бензола, например, при газофазном сульфировании, при синтезе капролактама и адипиновой кислоты.

Снижение содержания насыщенных примесей в товарных БУ достигается на стадии окончательной ректификации путем отбора промежуточных фракций или применением экстракции или экстрактивной ректификации.

Сернистые и непредельные примеси (тиофен и циклогексен) сложно отделить от БУ путем ректификации из-за их близкой температуры кипения к бензолу, поэтому их отделяют химическим путем. Для этого применяют два основных способа химической очистки: обработку серной кислотой и гидрогенизационную каталитическую очистку. Химической очистке подвергают фракции СБ. В различных фракциях СБ вредные примеси распределены неравномерно. Так, «головная» фракция, выкипающая ниже температуры кипения бензола, имеет высокое содержание непредельных и серосодержащих соединений (в основном сероуглерод). Поэтому после выделения ее направляют в обратный КГ. Содержание непредельных соединений также значительно в ксилольной фракции (стирол) и во фракциях СБ, кипящих выше температуры кипения ксиолов (инден, кумарон и их гомологи). Эти фракции имеют спрос на рынке, поэтому их выделяют.

## **6.2. Очистка сырого бензола от серосодержащих и непредельных соединений**

Очистке подвергают либо весь СБ, либо его отдельные фракции. Переработка СБ включает следующие последовательные стадии:

- 1) предварительная ректификация — служит для отделения низкикипающих сернистых соединений, непредельных соединений и получения фракций БТК и инден-кумароновой;
- 2) реагентная и каталитическая очистка — предназначена для удаления из фракции БТК сернистых и непредельных соединений;
- 3) окончательная ректификация — предназначена для получения чистых продуктов в соответствии с требованиями ГОСТ из очищенной фракции.

### **6.2.1. Предварительная ректификация**

Предварительной ректификации подвергается как неразделенный на фракции СБ, так и обе его фракции — СБ-1 и СБ-2 (рис. 15, а, б).

Для отделения легкой (сероуглеродной) фракции используют эффективные ректификационные колонны, имеющие 30–50 тарелок.

Ректификацию ведут при рефлюксном числе 40–60. Выход легкой фракции — от 2 до 3,5 %.

Примерный состав головной фракции СБ, получаемой при коксовании сернистых донецких углей, % (масс.): сероводород и цианистый водород — до 1,0, сероуглерод — 10–15, циклопентадиен — 5–15, бензол — более 70.

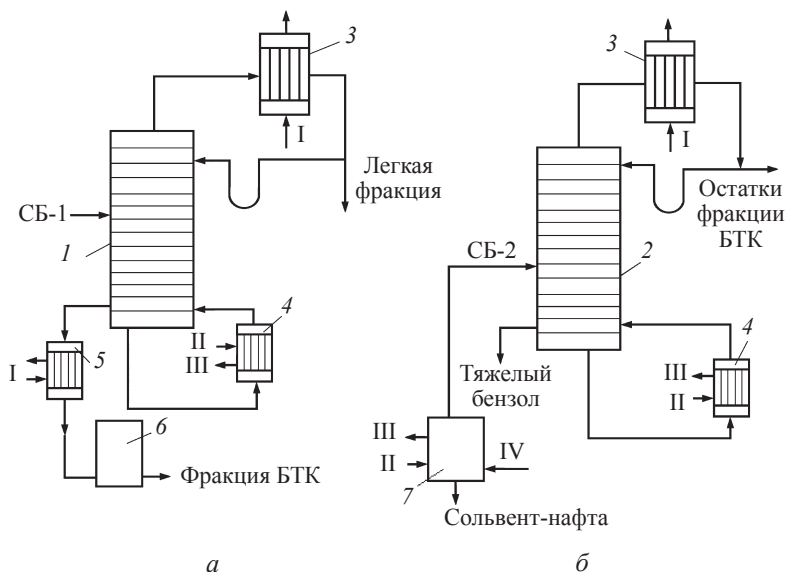


Рис. 15. Технологическая схема предварительной ректификации фракций СБ-1 и СБ-2:

*а* — предварительная ректификация СБ-1; *б* — предварительная ректификация СБ-2; 1 — колонна для предварительной ректификации СБ-1; 2 — колонна для предварительной ректификации СБ-2; 3 — конденсаторы; 4 — подогреватели; 5 — холодильник; 6 — сборник; 7 — куб; I — охлаждающая вода; II — глухой пар; III — конденсат; IV — острый пар

Головная фракция СБ, получаемого при коксовании малосернистых углей Кузнецкого бассейна, отличается намного меньшим содержанием сероуглерода — 3–5 % (масс.).

Из фракций СБ, содержащих сероводород, на стадии предварительной ректификации должно обеспечиваться глубокое удаление

легколетучих сернистых соединений, цианистого водорода и циклопентадиена. Это позволяет предотвратить протекание нежелательных побочных реакций при их очистке концентрированной серной кислотой и, тем самым, избежать загрязнения товарного бензола серой и меркаптанами.

### ***6.2.2. Сернокислотная очистка сырого бензола***

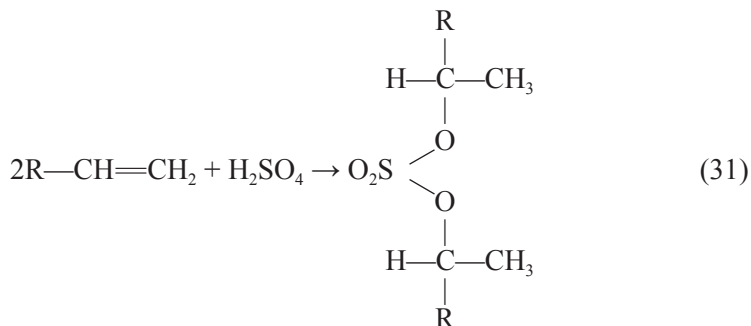
Известны многочисленные разной глубины проработки варианты по очистке фракций СБ химическими реагентами: хлористый алюминий, хлор, хлорное железо, металлические натрий и калий, формальдегид, серная кислота, олеум и др. Однако наиболее широко применяется очистка концентрированной серной кислотой как из-за сравнительно невысокой ее стоимости, так и из-за возможности использования отработанной кислоты для производства сульфата аммония.

Обработка фракций СБ серной кислотой и ряд последующих стадий: регенерация кислоты разбавлением водой до концентрации 45–50 % (масс.); отделение мытого продукта от кислоты и кислой смолки; нейтрализация мытого продукта раствором щелочи проводятся, как правило, в непрерывном режиме.

Основные реакции, протекающие под действием 93–95 %-ной кислоты, следующие:

1. Полимеризация непредельных соединений по карбоний-ионному механизму с последовательным образованием димеров, тримеров и т. д. Первой фазой этого процесса является образование кислого эфира в виде соединения одной молекулы непредельного соединения с серной кислотой. Во второй фазе кислый эфир взаимодействует со второй молекулой непредельного соединения с образованием димера, который может реагировать с эфиром с образованием тримера и т. д. (реакция (31)).

Для предотвращения получения смолообразных продуктов высокой степени полимеризации процесс останавливают на стадии образования димеров и тримеров, которые выкипают при температуре выше, чем очищаемые БУ, и поэтому легко отделяются от них на стадиях отпарки и окончательной ректификации в виде кубовых остатков.



Содержащиеся в сыром бензоле непредельные соединения, сосредотачивающиеся при его ректификации в сероуглеродной фракции, склонны к образованию термически неустойчивых полимеров и средних эфиров. При окончательной ректификации под влиянием температуры они разлагаются. Продуктами разложения и последующих реакций их превращений являются сернистый газ, сероводород, меркаптаны и другие соединения, снижающие качество товарных продуктов и вызывающие коррозию аппаратуры.

2. Сульфирование тиофена, протекающее по реакции (32)):



Образующаяся тиофенсульфокислота растворима и в воде, и в серной кислоте и отделяется от СБ при регенерации кислоты. Сульфирование — обратимый процесс, протекающий с выделением воды, понижающей концентрацию кислоты. Это снижает скорость процесса и приводит к гидролизу тиофенсульфокислоты с выделением тиофена. Одновременно с тиофеном частично сульфировются бензол и его гомологи. Скорость сульфирования бензола в 800–1 000 раз меньше, чем тиофена. Учитывая, что концентрация БУ превышает концентрацию тиофена в 100 и более раз, оставаясь постоянной, а концентрация тиофена падает, скорости сульфирования толуола и ксилолов соизмеримы со скоростью сульфирования тиофена, то количество просульфированных БУ составляет значительную величину, и исключить этот процесс не удастся.



3. Сополимеризация тиофена с непредельными соединениями (инден и стирол), содержащимися во фракциях СБ. По сравнению с сульфированием удаление тиофена сополимеризацией более эффективно, так как сополимеризация — это необратимый процесс. Реакция сополимеризации тиофена с непредельными соединениями является наиболее предпочтительной из реакций, протекающих в условиях сернокислотной очистки.

Следует отметить, что сернокислотная очистка применяется не только для очистки фракций СБ, но и для очистки бензола. Варьированием расхода серной кислоты, ее концентрации, температуры процесса, времени контакта и других технологических факторов можно достичь глубины очистки бензола, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к марке «для нитрации». В свою очередь, получение бензола глубокоочищенных сортов («для синтеза») осуществляется повторной очисткой нитрационного бензола с применением присадок непредельных соединений. Наиболее распространенной из них является пипериленовая присадка — побочный продукт производства изопренового каучука.

Присадка используется как для очистки бензола, так и фракции БТК, что позволяет повысить глубину ее очистки от тиофена, уменьшить потери БУ и получать кислую смолку с оптимальной для утилизации консистенцией.

Типовая установка сернокислотной очистки включает следующие операции: смешение фракции БТК с серной кислотой перемешиванием в течение не более 10 мин; добавление к смеси присадки при перемешивании; разбавление смеси водой для прекращения реакции; отстой и отделение от очищенного продукта регенерированной серной кислоты и кислой смолки; нейтрализацию очищенной фракции раствором щелочи и отстаивание щелочного раствора.

Обработку фракции БТК серной кислотой ведут при интенсивном перемешивании, необходимом из-за значительной разности плотностей между ними, соответственно, 1 800 и 880 кг/м<sup>3</sup>. Процесс проводят в гидравлических смесителях с перемешиванием в вихрях, образующихся при резком сужении или расширении потока и/или при резком изменении его направления. Наиболее распространены

смесители, имеющие вид шаров, соединенных между собой переходными трубками.

Для химической очистки обычно используют серную кислоту концентрации 93–95 % (масс.). Для предотвращения развития побочных процессов и снижения потерь бензола в результате его сульфирования температура очистки не должна превышать 40–45 °С. Очищенная и нейтрализованная фракция БТК направляется на окончательную ректификацию БУ. Унесенные механически в кислую смолку БУ извлекают отпаркой острым паром.

При сернокислотной очистке расходуется: 4–7 % (масс.) серной кислоты в расчете на очищаемое сырье (СБ или БТК) и 0,4–0,7 % (масс.) пипериленовой присадки. Выход очищенных БУ составляет в среднем 91–93 % (масс.) от исходного продукта (отгон до 180 °С).

Регенерацию серной кислоты с выделением из нее кислой смолки проводят добавлением в реакционную массу воды из расчета 1,8–2,0 % объема на объем серной кислоты. Получают 40–50 % (масс.) серную кислоту с выходом 70–80 % (масс.) от затраченных ресурсов, которая направляется в сульфатный цех. Количество выделенной кислой смолки составляет от 0,4 до 2,0 % (масс.). Она представляет собой вязкую массу с колеблющимся в значительных пределах составом:

— плотность, кг/м	1 080–1 200;
— содержание, % (масс.):	
кислоты	10–30;
бензольных углеводородов	25–45;
полимеров	40–60.

Кислая смолка передается на установку утилизации жидких отходов КХП для получения присадки к шихте в виде эмульгированной смеси с другими отходами.

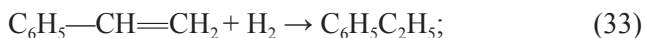
Недостатки сернокислотного метода очистки сырого бензола: высокий расход серной кислоты; жесткие требования к предварительной ректификации; образование отработанной серной кислоты и кислой смолки; большие потери БУ.

При поиске способов, исключающих эти недостатки, были разработаны более прогрессивные и малоотходные методы очистки. К их числу относится гидроочистка. Первые промышленные

установки гидроочистки были пущены в ФРГ в начале 50-х гг. XX в. В настоящее время это основной способ очистки сырого бензола в мировой практике.

### 6.2.3. Каталитическая гидроочистка сырого бензола

Гидроочистка заключается в обработке СБ или его фракций водородом при повышенных давлении и температуре на катализаторе, что приводит к гидрированию примесей непредельных соединений и гидрогенолизу сернистых соединений (реакции (33)–(35)):



В незначительной степени протекают побочные реакции гидрирования ароматических углеводородов и их уплотнения, а также полимеризации непредельных соединений, приводящие к образованию и отложению кокса на катализаторе.

Для проведения этого процесса чаще всего используют алюмокобальтмолибденовый катализатор. Гидрогенолиз тиафена и гидрирование непредельных соединений протекают на различных активных центрах этого катализатора. Поэтому достаточно глубокую очистку фракций СБ можно проводить в присутствии обеих примесей. Однако скорость протекания этих реакций различна. Так, полное гидрирование непредельных соединений достигается при объемной скорости  $1,5 \text{ ч}^{-1}$  и температуре ниже  $360^\circ\text{C}$  (давление 4 МПа). В то время как полнота гидрогенолиза тиафена достигается лишь при  $360\text{--}380^\circ\text{C}$  и при более низких объемных скоростях, находящихся в пределах  $0,5\text{--}0,7 \text{ ч}^{-1}$ .

При таком снижении объемной скорости происходит нежелательное гидрирование бензола и толуола, что приводит к накоплению в очищаемом продукте побочных продуктов — циклогексана и метилциклогексана. Количество насыщенных углеводородов в СБ может увеличиваться в 6–8 раз, что усложняет получение из него чистого бензола (с высокой  $T_{\text{кр}}$ ) ректификацией.

При гидроочистке также происходит гидрогенолиз содержащихся в СБ в небольшом количестве азот- и кислородсодержащих соединений. Таким образом, гидроочистка при 360–380 °С и 4–6 МПа позволяет удалить из СБ сернистые и непредельные соединения, но приводит к увеличению в нем содержания насыщенных углеводородов. В связи с этим требуется либо усложнение ректификации, либо специальная дополнительная очистка полученного продукта, называемого рафинатом. Этот существенный недостаток, так называемой среднетемпературной гидроочистки, устраняется применением экстрактивной ректификации рафината или бензола.

Также для решения этой проблемы разработан процесс, сочетающий гидрогенолиз сернистых соединений и гидрокрекинг насыщенных соединений, называемый высокотемпературной гидроочисткой. Процесс проводится при температурах в пределах от 550 до 620 °С и характеризуется невысокими объемными нагрузками на катализатор (0,5 ч<sup>-1</sup>). Это способствует глубокому расщеплению насыщенных углеводородов (остаточное содержание не более 0,05–0,1 % (масс.)).

Однако повышение температуры (отсюда термин — высокотемпературная гидроочистка) вызывает более интенсивное образование кокса на катализаторе, а при температурах более 600 °С — образование некоторого количества вторичных непредельных соединений, которые приходится удалять методами адсорбции из очищенного продукта. При этом получают бензол с температурой кристаллизации 5,46–5,5 °С и чистотой до 99,97 % (масс.).

В качестве гидрирующего агента при гидроочистке используется либо чистый концентрированный водород (высокотемпературные процессы), либо очищенный КГ (среднетемпературные процессы), содержание водорода в котором составляет 57–60 % (об.). Принципиальная технологическая схема среднетемпературной гидрогенизационной очистки СБ представлена на рис. 16 [2, с. 312].

*Описание схемы:* СБ насосом 1 прокачивается через фильтр 2, затем насосом высокого давления 3 подается через теплообменники 4 в шестиступенчатый полимеризатор-испаритель 6, куда также подается циркуляционный гидрирующий газ. В токе этого газа испаряется основная масса БУ, и далее в сепараторе 7 от них отделяются

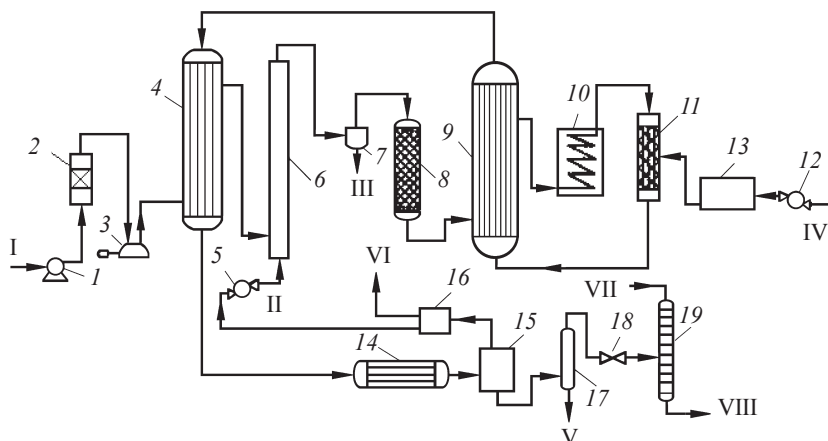


Рис. 16. Принципиальная схема среднетемпературной гидроочистки СБ:  
 1 — насос; 2 — фильтр; 3 — насос высокого давления; 4, 9 — теплообменники; 5 — циркуляционный компрессор; 6 — термический полимеризатор; 7 — сепаратор; 8 — форконттактный реактор; 10 — трубчатая печь; 11 — контактный аппарат; 12 — компрессор; 13 — блок очистки гидрирующего агента; 14 — холодильник; 15 — газовый сепаратор; 16 — блок очистки циркуляционного газа; 17 — отстойник; 18 — дроссель; 19 — стабилизационная колонна; I — сырой бензол или фракция БТК; II — циркуляционный газ; III — смолистые вещества (пек); IV — свежий водород или коксовый газ; V — вода; VI — избыточный газ на сжигание; VII — газы стабилизации на сжигание; VIII — очищенные БУ на окончательную ректификацию

смолистые вещества. Для предотвращения закоксовывания катализатора продуктами полимеризации непредельных соединений в форконттактном реакторе 8 проводится предварительная каталитическая гидростабилизация сырья, называемая «форгидрированием», с применением алюмокобальтмолибденового катализатора и в достаточно мягких условиях (объемная скорость подачи сырья —  $1,25\text{--}1,75\text{ ч}^{-1}$  и температура —  $230\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Парогазовая смесь после форконттактного реактора 8 проходит теплообменник 9, трубчатую печь 10, нагревается до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поступает в контактный аппарат 11, куда компрессором 12 подают водород или содержащий его КГ, предварительно очищенные в блоке очистки 13. Выходящая из форконттактного реактора 8 парогазовая

смесь проходит теплообменники 9 и 4, холодильник 14 и газовый сепаратор 15. Газы из сепаратора очищаются от сероводорода в блоке аппаратов 16. Часть из них возвращается в цикл компрессором 5, а остальная часть после очистки выводится из системы и направляется на сжигание.

Из сепаратора высокого давления жидкий продукт поступает в сепаратор-отстойник 17, где освобождается от воды, затем в аппарате 18 снимается избыточное давление и далее в стабилизационной колонне 19 выделяются растворенные газы и сероводород. Стабилизированный продукт (катализат) направляется на окончательную ректификацию с блоком или без блока экстрактивной ректификации.

За рубежом распространен высокотемпературный процесс гидроочистки «Литол», разработанный в США. Он основан на применении алюмохромовых катализаторов при работе под давлением 6,4 МПа и при температуре 580–640 °С и позволяет получать высококачественный бензол с выходом до 127 % (масс.) от ресурсов. Выход бензола в этом процессе увеличивается за счет каталитического гидродеалкилирования гомологов бензола по реакции (36):



В мировой практике наиболее распространенной является среднетемпературная гидроочистка с экстрактивной ректификацией сырого бензола. Начиная с 1990-х гг. разработано и внедрено несколько вариантов экстрактивной гидроочистки коксохимического бензола, отличающихся экстрагентом: фирма «Крупп-Копперс» (Германия) — N-формилморфолин; фирма «Морсолор-ИФП» — диметилформамид; УХИН-Внипинефть — N-метилпирролидон. Каталитические способы гидроочистки СБ относятся к экологичным, и, прежде всего, потому, что исключается необходимость утилизации кислой смолки — трудноутилизируемого отхода, образующегося при использовании сернокислотной очистки СБ.

## 6.3. Окончательная ректификация БУ

Существует несколько вариантов окончательной ректификации очищенной фракции БТК, что зависит от состава исходного сырья и требований к качеству получаемой продукции.

### 6.3.1. Окончательная ректификация БТК *после сернокислотной очистки*

Очищенная фракция БТК имеет следующий состав, % (масс.): бензол — 74–76; толуол — 11–13; триметилбензолы — 2,0–2,5; низкокипящие «полимеры» — 3–4; ксилолы — 2,0–2,5; высококипящие «полимеры» — 4–6. Так как во фракции БТК на долю бензола и толуола приходится 86–89 % (масс.) продукта, то в системе аппаратов непрерывного действия целесообразно отбирать чистые бензол и толуол. Остальные продукты, с малыми ресурсами во фракции БТК, могут выделяться по периодической схеме.

К низкокипящим полимерам относятся в основном продукты сополимеризации тиофена и гомологов бензола, а также димеры и тримеры, полученные при полимеризации непредельных соединений в процессе кислотной очистки БТК.

Высококипящие полимеры — продукты более глубокой полимеризации. Накапливаясь в донных продуктах ректификационных колонн, они ухудшают качество целевой продукции. Для предотвращения этого перед ректификацией фракцию БТК направляют в отпарную колонну, где освобождают ее от высококипящих полимеров перегонкой с водяным паром. Это способствует упрощению последующей ректификации БТК, так как система приобретает свойства фракционирования, подчиняющиеся закону Рауля. Глубина разделения этой системы становится зависимой только от условий ректификации. Технологическая схема окончательной ректификации показана на рис. 17 [1, с. 302].

При ректификации отпаренной фракции БТК в трех колоннах фракционного испарения (4, 5, 6) последовательно получают бензол, толуол и сольвент. Из нижней части колонны 6 отводят низкокипящие полимеры (кубовые остатки), а из колонны 1 — высококипящие кубовые остатки.

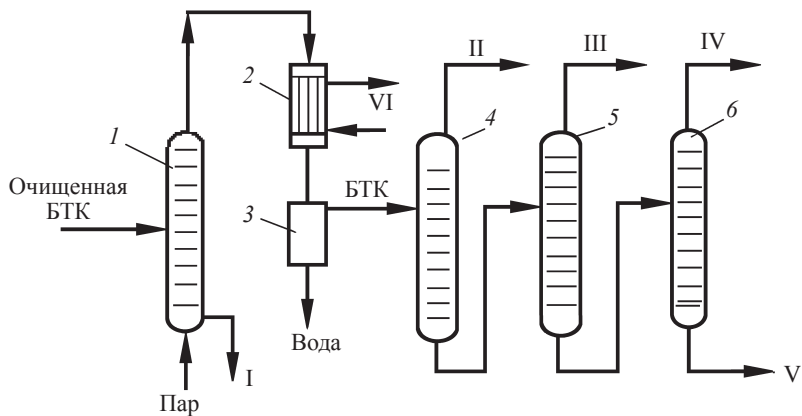


Рис. 17. Технологическая схема окончательной ректификации, включающая стадию предварительной отпарки фракции БТК:

*I* — отпарная колонна; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор; 4–6 — колонны; *I* — высококипящие кубовые остатки; *II* — бензол; *III* — толуол; *IV* — сольвент; *V* — низкокипящие кубовые остатки; *VI* — охлаждающая вода

Товарный бензол, выделенный из однократно мытой фракции, соответствует требованиям, предъявляемым к марке «для нитрации». Бензол марки «для синтеза» получают обычной ректификацией нитрационного бензола, очищенного серной кислотой с присадками.

В связи с потребностью большинства процессов органического синтеза в бензоле марки «высшей очистки» с содержанием не менее 99,8 % (масс.) основного вещества и не более % (масс.): 0,05 и 0,01 метилциклогексана и н-гептана (табл. 7) соответственно, разработаны способы доочистки бензола от примесей насыщенных углеводородов экстрактивной ректификацией.

Бензол является одним из наиболее востребованных продуктов. В зависимости от технологии получения и назначения выпускают ряд его марок и сортов, приведенных в табл. 7.



Бензол каменноугольный и сланцевый (ГОСТ 8448–78)

Показатель	Норма для марки				
	Высшей очистки	Для синтеза		Для нитрации	Техническая
		Высший сорт	1-й сорт		
Внешний вид	Прозрачная жидкость				
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,878–0,880	0,877–0,880	0,877–0,880	0,877–0,880	0,875–0,880
Пределы перегонки: 95 % объема перегоняется в интервале температур, °С, не более	0,5	0,6	0,6	0,7	1,0
Температура кристаллизации, °С, не более	5,4	5,3	5,3	5,2	—
Массовая доля примесей, %, не более:	0,01	—	—	—	—
	0,05	—	—	—	—
Окраска серной кислоты, номер образцовой шкалы, не более	0,1	0,1	0,1	0,15	0,4
Бромное число, г/100 см <sup>3</sup> бензола, не более	—	—	—	0,06	0,4
Массовая доля сероуглерода, %, не более	0,00005	0,00007	0,0001	0,005	—
Массовая доля тиофена, %, не более	0,00005	0,0002	0,0004	0,02	—
Массовая доля сероводорода и меркаптанов	—	—	—	Отсутствие	—
Испытание на медной пластинке	—	Выдерживает			—
Реакция водной вытяжки	—	Нейтральная			—
Массовая доля общей серы, %, не более	0,00005	0,00010	0,00015	0,015	Не нормируется

### **6.3.2. Окончательная ректификация фракции БТК после гидроочистки**

Главной трудностью ректификации фракции БТК после гидроочистки является отделение бензола ( $T_{\text{кип}} 80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) от циклогексана ( $T_{\text{кип}} 81,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), метилциклогексана ( $T_{\text{кип}} 100,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и н-гептана ( $T_{\text{кип}} 98,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Содержание циклогексана и метилциклогексана в рафинате увеличивается в 5,6 раза по сравнению с исходным сырьем вследствие протекания реакций гидрирования бензола и толуола. Метилциклогексан и н-гептан не образуют с бензолом азеотропных смесей, а системы «бензол — метилциклогексан» и «бензол — н-гептан» не подчиняются закону Рауля и коэффициент относительной летучести бензола уменьшается по мере увеличения его содержания в смеси. Циклогексан образует азеотропную смесь с бензолом с минимальной температурой кипения  $77,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для разделения этих продуктов ректификацией с целью получения бензола «для синтеза» требуются колонны с эффективностью 50–70 практических тарелок. При использовании ректификационных колонн с 30–40 тарелками требуемое качество бензола и толуола может быть достигнуто отбором промежуточных фракций (добензольной, бензол-толуольной, толуол-ксилольной). Однако при этом снижается выход целевых продуктов. Тем не менее, благодаря применению гидроочистки фракции БТК, обеспечивается получение высокочистого бензола.

### **6.3.3. Основные области применения бензольных углеводородов**

На долю коксохимического бензола в XX в. приходилось до 25 % от его мирового производства, а в настоящее время — не более 10 % (масс.). Производство бензола, являющегося основным исходным продуктом для целого ряда органических синтезов, в РФ в 2016 г. составило, тыс. т: нефтехимического — 997 и коксохимического — 138. Также незначительно на КХП производство толуола и ксилолов, например, в РФ на их долю приходится, соответственно, около 3 и 1 %, так как ресурсы нефтяного сырья для их производства в несколько раз больше, чем в коксохимии. В настоящее время

прекращено выделение из низкокипящих фракций СБ сероуглерода и цикlopentadiена.

В РФ имеет спрос и применение следующая продукция, производимая из бензольных углеводородов или на их основе:

а) бензол:

— для синтеза этилбензола и производства стирола — исходного вещества для производства синтетического каучука и пластмасс — 560 тыс. т (47 %);

— для синтеза фенола через изопропилбензол, бензолсульфокислоту или хлорбензол — 224 тыс. т (18,7 %);

— для производства капролактама через циклогексан для получения синтетических волокон — 308 тыс. т (29 %);

— для производства нитробензола — 30 тыс. т (2,5 %);

— для производства алкилбензола — 19,16 тыс. т (1,5 %);

— для производства  $\alpha$ -метилстирола — 6 тыс. т (0,5 %);

— прочее потребление — 9 тыс. т (0,7 %);

б) толуол:

— для производства тринитротолуола;

— в качестве добавки к моторным топливам;

— в качестве растворителя при производстве фармпрепаратов;

— для синтеза через п-цимол крезолов, являющихся ценным сырьем в производстве пластмасс;

в) ксилолы (смесь трех изомеров) и триметилбензолы (сольвент):

— в основном в качестве растворителей.

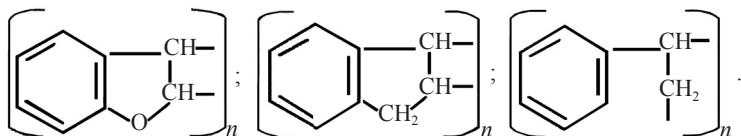
## **6.4. Переработка тяжелого бензола**

### **6.4.1. Состав тяжелого бензола**

Ресурсы тяжелого бензола в СБ в расчете на фракцию, выкипающую до 180 °С, составляют около 4 % (масс.). Ориентировочный состав тяжелого бензола, % (масс.): бензол — 2,6; кумарон — 16,5; толуол — 3,3; инден — 31,2; ксилолы — 11,2; высококипящие продукты — 3,6; триметилбензолы — 27,6; нафталин — 0,5; стирол — 3,5.

К числу наиболее ценных компонентов тяжелого бензола относятся ненасыщенные смолообразующие соединения ароматического

ряда: стирол, инден и кумарон, которые при полимеризации образуют олигомеры со средней молекулярной массой от 500 до 1 200 с числом фрагментов ( $n$ ) в молекуле 8–12:



Получающаяся при этом смесь полимеров называется инден-кумароновой смолой (ИКС).

По сравнению с полимерами, приготовленными из непредельных соединений алифатического ряда, ИКС, благодаря наличию в молекулах мономеров ароматических колец, имеют большую теплостойкость и механическую прочность, а также обладают лучшей адгезионной способностью по отношению к металлам и неорганическим материалам. При этом они сравнительно дешевы.

В зависимости от качества сырья и условий полимеризации получают ИКС различных марок от светло-желтых, почти бесцветных, до черных. Температура размягчения ИКС по маркам повышается от 60 до 140 °С. Наибольшую ценность представляют светлые ИКС с высокой температурой плавления.

#### 6.4.2. Получение инден-кумароновых смол

ИКС получают путем каталитической полимеризации. В качестве катализаторов применяют как протонные кислоты, так и кислоты Льюиса, например, хлорид алюминия или трехфтористый бор. Хлорид алюминия используют в виде  $\pi$ -комплекса с ксилолами или сольвентом. Жидкий  $\pi$ -комплекс легко смешивается с углеводородным сырьем, что облегчает управление процессом.

Каталитическую полимеризацию в присутствии серной кислоты можно вести для сырья без примесей стирола, иначе получают темные ИКС с низкой температурой размягчения. Светлые ИКС с высокой температурой размягчения получают при использовании узкой фракции тяжелого бензола и катализатора хлорида алюминия.

Технологический процесс получения ИКС из смолообразующих веществ тяжелого бензола включает ряд следующих операций:

— подготовку сырья (смолообразующих веществ), путем ректификации тяжелого бензола с отбором либо узкой инден-кумароновой фракции (170–195 °С), либо фракции 140–195 °С, в зависимости от применяемого далее катализатора полимеризации и получаемого вида ИКС;

— разбавление сырья сольвентом или ксилолом до содержания мономеров в растворе не более 30 % (масс.);

— осушку сырья 75 %-ной серной кислотой в полимеризаторе, отделение кислоты;

— добавление к сырью 0,6–1 %-ного катализаторного комплекса и его полимеризацию в течение 20–30 мин при интенсивном перемешивании и циркуляции раствора через выносной холодильник для обеспечения температуры реакционной смеси в пределах 50–60 °С;

— удаление отработанного катализаторного комплекса от продукта полимеризации (полимеризата) отстаиванием, водной или щелочной промывкой;

— передачу нейтрализованного и промытого полимеризата в сборник и далее в отпарной куб, где с помощью глухого и острого пара под вакуумом (500–600 мм рт. ст.) из него отгоняют воду и растворитель, направляя их пары в конденсатор и далее в сепаратор;

— охлаждение полученных ИКС водой с последующей дистилляцией промежуточных слоев для отделения от них непрореагировавших димеров и тримеров непредельных соединений.

Оставшуюся в кубе жидкую ИКС либо гранулируют, либо получают чешуированный продукт на поверхности охлаждающего барабана, либо выпускают через дозатор в многослойные бумажные мешки, в которых она и застывает.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Общие принципы переработки сырого бензола.
2. Предварительная ректификация.
3. Сернокислотный способ очистки фракции БТК.
4. Каталитическая гидроочистка бензола.
5. Окончательная ректификация бензольных углеводородов.
6. Области применения БУ.
7. Переработка тяжелого бензола и получение инден-кумароновых смол.

## 7. ПОДГОТОВКА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

### 7.1. Состав и свойства каменноугольной смолы

В мире путем коксования перерабатывается более 800 млн т угля в год, что приводит к образованию почти 30 млн т сырой каменноугольной смолы (КУС). Высокотемпературная КУС — это продукт глубокого термического превращения первичных продуктов пиролиза каменного угля. Она состоит в основном из термодинамически стабильных (полициклических) соединений при незначительном содержании парафиновых и циклоалкановых углеводородов, а также ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями, фенолов и гетероциклических соединений.

Выход КУС составляет примерно 3,5 % (масс.) от коксуемой шихты.

Типичная характеристика состава КУС:

— плотность — 1,18 г/см<sup>3</sup>;

— содержание, % (масс.): влаги — 2,5; веществ, нерастворимых в толуоле — 6,0; веществ, нерастворимых в хинолине — 2,0.

Элементный состав КУС, % (масс.): углерода — 92; водорода — 5,5; азота — 0,9; кислорода — 1,6; серы — 0,7; хлора — 0,03; золы — 0,15; цинка — 0,04; нафталина — 11.

Выход фракций при перегонке, % (масс.): до 180 °С — 5; 180–230 °С — 9; 230–270 °С — 10; 270–300 °С — 5; 300–360 °С — 21; пека — 50–55.

Приблизительно на 95 % (масс.) КУС — это смесь, состоящая из би- и полициклических ароматических углеводородов, а также полициклических систем с гетероатомами в кольцах. Кроме них в КУС содержится 1–3 % (масс.) фенолов и 2–4 % (масс.) органических оснований, в основном ряда хинолина и акридина.

КУС — это уникальный сырьевой источник, восполняющий более 95 % мировой потребности в конденсированных ароматических и гетероциклических соединениях. Общее число веществ в КУС составляет более 10 тыс., из них идентифицировано более 500 веществ. Приблизительно 50 % (масс.) КУС составляет фракция — пек, являющаяся смесью поликонденсированных полициклических ароматических углеводов и продуктов их полимеризации.

Важными показателями качества КУС, с точки зрения ее переработки, являются: содержание веществ, нерастворимых в хинолине, а также воды и золы. Эти показатели влияют, во-первых, на число ступеней очистки КУС и, во-вторых, на качество пека как остатка перегонки.

За последние 15 лет отмечено два серьезных изменения в качестве КУС:

1) в связи с остановкой старых коксовых батарей с плохим уплотнением дверей камер коксования и вводом новых батарей снизилась пиролизованность получаемых КУС и содержание веществ, нерастворимых в хинолине;

2) в связи с оснащением новых коксовых батарей мощными системами отсоса газов, предусмотренных для снижения вредных выбросов в атмосферу, увеличился унос твердых частиц в поток КУС, обуславливающих свободный углерод. Этому способствовало и использование на коксование более молодых и мелких углей.

Указанные изменения создали ряд трудностей у потребителей пека, получаемого из КУС, так как спросом пользуется пек с высоким содержанием веществ, нерастворимых в хинолине, и низким содержанием свободного углерода. В табл. 8 приведены примеры состава КУС различных КХП.

*Таблица 8*

### **Содержание основных компонентов в КУС**

Компоненты, % (масс.)	Смола КХП Кузбасса	Смола Авдеевского КХЗ	Смола КХП ФРГ
Нафталин	10,5	11,50	10,0
1-Метилнафталин	—	0,62	0,5

Компоненты, % (масс.)	Смола КХП Кузбасса	Смола Авдеевского КХЗ	Смола КХП ФРГ
2-Метилнафталин	—	1,24	1,5
Аценафтен	1,3	1,62	2,0
Флуорен	1,3	1,65	2,0
Дифениленоксид	0,5	1,25	1,0
Антрацен	1,0	1,24	1,8
Фенантрен	4–5	4,26	5,0
Карбазол	2,5	1,40	1,5
Флуорантен	—	2,30	3,3
Пирен	0,8	1,85	2,1
Хризен	—	0,42	2,0

## 7.2. Основные направления переработки КУС

КУС, получаемая при коксовании каменноугольных шихт в коксовых печах камерного типа, используется по трем следующим направлениям:

- сжигание в доменных печах или в котлоагрегатах электростанций;
- частичное сжигание после очистки в производстве сажи;
- фракционная перегонка различными методами, в том числе с высокой степенью очистки фракций.

В мире ежегодно перегоняется более 7 млн т КУС. В промышленном масштабе при переработке КУС получают три группы продуктов:

- 1) чистые и технические ароматические углеводороды: нафталин, индивидуальные крезолы, ксиленолы и их технические смеси, фенолы, основания;
- 2) различные технические масла, смазки и покрытия;
- 3) сырье для производства углеродистых материалов, а именно КУ пек и пековый кокс.



Основу потребительского рынка КУС составляют (от общего потребления): химическая промышленность — 35 %; цветная металлургия — 30 %; остальное — строительная промышленность и железнодорожный транспорт. Одной из наиболее важных областей применения КУ пека является производство электродов.

Большую ценность представляют индивидуальные крезолы и их смеси, используемые для производства синтетических смол, пластификаторов и антипиренов для полимерных материалов, ядохимикатов для сельского хозяйства, различных стабилизирующих добавок, а именно антиокислителей, ингибиторов полимеризации и др.

В настоящее время в небольшом количестве из КУС выделяют антрацен как сырье для получения антрахинона и разных красителей на его основе, хинальдин и изохинолин, применяющиеся в сельском хозяйстве, а также инден, использующийся для получения углеводородных смол. Используемые для синтеза медицинских препаратов пиридин, хинальдин, изохинолин и инден получают очень высокой чистоты.

Благодаря своему составу КУС является хорошим сырьем для производства технического углерода (сажи) и разнообразных углеграфитовых материалов. Полициклические структуры КУС являются как бы «заготовками» для углеграфитовых структур, в которые эти системы переходят при термической обработке. Около четверти из 12 млн т сырья, потребляемого в мире для производства сажи, поставляют установки по перегонке КУС.

## **7.3. Подготовка КУС к фракционированию (ректификации)**

### ***7.3.1. Диаграммы жидкость — пар в системах КУС***

КУС является сложнейшей многокомпонентной полиазеотропно-полиэвтектической системой. Высококипящие соединения КУС имеют температуры кипения, близкие к температурам разложения или к температурам сублимации.

Отклонения свойств КУС от свойств идеальных систем вызваны многообразием межмолекулярных взаимодействий, возникающих между многочисленными соединениями КУС, приводящих к образованию различных молекулярных комплексов. К числу наиболее важных из них следует отнести азеотропные смеси.

Термин «азеотроп» ввели ученые Уэйд и Мэрриман для обозначения бинарных и трехкомпонентных смесей, характеризующихся наличием максимума или минимума давления пара при кипении. В дальнейшем термин «азеотропия» был использован для названия области физической химии, занимающейся изучением систем, имеющих одну или несколько экстремальных точек на изобарах температур кипения при атмосферном или другом давлении. Слово «азеотроп» взято из греческого языка. Оно означает, что компоненты не могут быть отделены друг от друга при ректификации, т. е. они представляют собой нераздельно кипящую смесь.

**Фазовые равновесия жидкость — пар.** Растворы, которые подчиняются закону Рауля, называются идеальными. Для бинарных растворов общее давление пара раствора равно сумме парциальных давлений каждого компонента, или давление пара каждого компонента над смесью прямо пропорционально мольной доле этого компонента в растворе. Коэффициентом пропорциональности является давление пара чистого компонента. Закон Рауля можно записать в следующем виде:

$$P_1 = X_1 \cdot P_1^0 \quad \text{и} \quad P_2 = X_2 \cdot P_2^0,$$

где  $P_1$  и  $P_2$  — парциальное давление компонента 1 и компонента 2 над раствором;  $P_1^0$  и  $P_2^0$  — давление пара чистого компонента 1 и 2 при температуре раствора. Для идеальных смесей диаграмма «состав — температура кипения» имеет вид, представленный на рис. 18 [4, с. 11].

Для неидеальных растворов, которых значительно больше, чем идеальных, давление пара компонента не является прямо пропорциональным его концентрации во всем диапазоне концентраций. Обнаружены как отрицательные отклонения от закона Рауля, так и положительные.

Если общее давление паров больше предсказываемого законом Рауля, то отклонение называется положительным. Если общее

давление паров меньше, чем давление, соответствующее закону Рауля, то отклонение называется отрицательным. Если вместо давлений пара рассматривать изобары температур кипения, то их изменение противоположно изменению изотерм. На рис. 19 представлены изотермы и соответствующие им изобары, обнаруживающие положительные и отрицательные отклонения [4, с. 12].

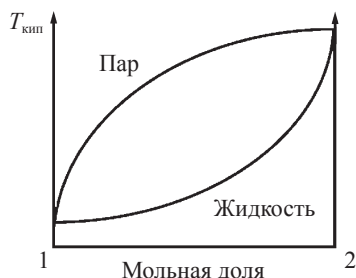


Рис. 18. Фазовая диаграмма «состав — температура кипения» для идеальных смесей

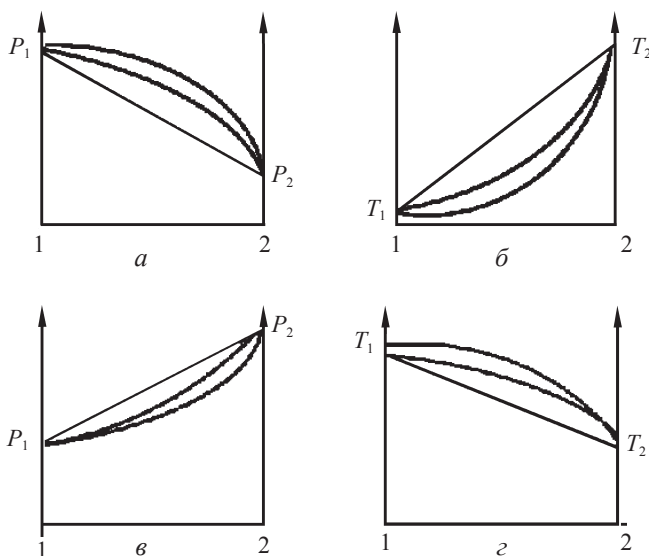


Рис. 19. Изотермы и соответствующие им изобары систем, обнаруживающие положительные (а и б) и отрицательные (в и г) отклонения от закона Рауля

При возрастании неидеальности системы, т. е. если отклонения от закона Рауля достаточно велики, на изотермах и соответствующих им изобарах могут образовываться экстремумы. Растворы, соответствующие максимуму или минимуму на кривой температур кипения, называются азеотропами. Такие растворы перегоняются без изменения состава, так как состав жидкости и пара у них одинаков. Положительным бинарным азеотропом называется смесь двух компонентов, имеющих при постоянном давлении минимальную температуру кипения. Отрицательным бинарным азеотропом называется смесь двух компонентов, имеющих при постоянном давлении максимальную температуру кипения.

На рис. 20 представлена фазовая диаграмма «состав — температура кипения» двухкомпонентной системы, образующей положительный азеотроп [4, с. 13].

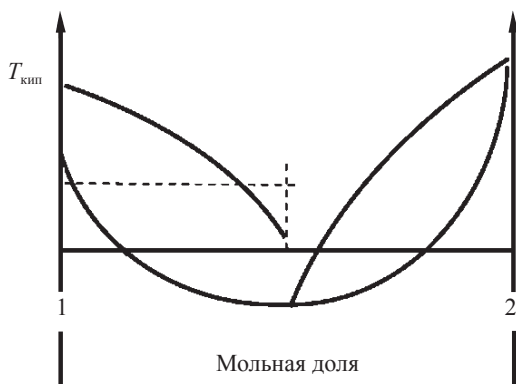


Рис. 20. Фазовая диаграмма «состав — температура кипения» двухкомпонентной системы, образующей положительный азеотроп

Несмотря на ряд серьезных исследований в области явлений азеотропии, до сих пор невозможно ни точно предсказать образование азеотропов, ни рассчитать заранее составы и температуры их кипения, а также зависимость состава азеотропной смеси от величины внешнего давления.

Компоненты КУС образуют более 70 азеотропных бинарных систем, в том числе более 30 азеотропов образуют фенолы и основания,

более 20 — нафталин и его гомологи, также более 20 — фенолы с гетероциклическими соединениями КУС.

Многообразие бинарных азеотропов, образуемых компонентами КУС, предопределяет вероятность существования трех- и многокомпонентных полиазеотропных систем. В настоящее время известны тройные и четырехкомпонентные азеотропные системы, например, м-крезол — нафталин — лутидин и п-крезол — м-крезол — 2,6-лутидин — нафталин.

Образование азеотропных смесей приводит к изменению распределения соединений КУС при ректификации по фракциям. Например, в легкой фракции появляются нежелательные примеси нафталина и фенолы; в фенольной фракции — нафталин; в нафталиновой фракции — непредельные (инден, индол, бензонитрил) и серосодержащие соединения (тионафтен и др.), а также монометилнафталины; в поглотительной фракции — непредельные соединения, нафталин, тионафтен, фенантрен и антрацен; в антраценовой фракции — нафталин, метилнафталины, аценафтен.

Имеющиеся данные по фазовым равновесиям жидкость — пар в системах, образованных компонентами КУС, и анализ распределения компонентов КУС по фракциям при ректификации ее на современных одноколонных трубчатых агрегатах позволяют сделать следующие обобщения:

- нафталин и фенолы присутствуют во всех фракциях КУС в связи с многообразием азеотропных систем, образуемых ими с различными компонентами КУС;

- вследствие близости температур кипения тионафтена (219,9 °С) и нафталина (218,0 °С), а также из-за наличия азеотропа нафталин — тионафтен при ректификации КУС тионафтен в основном сосредотачивается в нафталиновой фракции. Однако тионафтен присутствует в легкой, фенольной и поглотительной фракциях в результате образования им азеотропов с фенолами, метилнафталинами, а возможно, и в других пока неизученных азеотропах и полиазеотропах;

- инден и бензонитрил с температурами кипения, соответственно, 182,4 и 191,1 °С сосредотачиваются в основном в фенольных фракциях со средней температурой кипения в зависимости от состава

около 186 и 193 °С соответственно. Вместе с тем в значительном количестве инден и бензонитрил содержатся в нафталиновой и поглощительной фракциях, средние температуры которых выше, соответственно, приблизительно на 35 и 80 °С температуры кипения индена и приблизительно на 27 и 70 °С — температуры кипения бензонитрила. Это подтверждает тот факт, что инден и бензонитрил образуют не только бинарные азеотропы с нафталином, фенолом и крезолами, но и полиазеотропы с нафталином, дифенилом и метилнафталинами;

— присутствие β-метилнафталина, имеющего температуру кипения 241,1 °С, в антраценовых фракциях со средней температурой кипения около 320 °С обусловлено в основном образованием им азеотропов с высококипящими хинолиновыми основаниями;

— в антраценовых фракциях содержится аценафтен, имеющий температуру кипения приблизительно на 43 °С ниже средней температуры кипения этих фракций; присутствие аценафтена в антраценовых фракциях также связано с образованием им азеотропов с высококипящими фенолами (α-, β-нафтолами).

В настоящее время накоплен огромный банк данных по фазовым равновесиям жидкость — пар и азеотропии в системах, образованных компонентами КУС. Эти данные позволяют прогнозировать оптимальные технологические схемы как разделения КУС, так и выделения индивидуальных обогащенных продуктов.

Из анализа известных диаграмм фазового равновесия жидкость — пар и жидкость — твердое в системах, образованных компонентами КУС [4], следует вывод, что использование фракционной кристаллизации для первичного разделения КУС нецелесообразно из-за неизбежного сопряженного растворения компонентов.

Применение процессов экстракции и экстрактивной кристаллизации также бесперспективно как с экономической, так и с экологической точек зрения, так как их реализация связана с необходимостью использования и регенерации больших объемов растворителей. А это связано с существенными энергозатратами и потерями растворителей и промежуточных продуктов.

С учетом особенностей физико-химических свойств компонентов КУС в основу ее переработки заложено однократное испарение с последующей фракционной конденсацией получаемых паров.

Выделенные фракции КУС и остаток ее однократного испарения (пек) перерабатываются с получением товарных продуктов в виде чистых веществ или технических смесей. Большинство компонентов КУС (более 50 % (масс.)) кипит при температурах выше 400 °С и лишь около 20 % (масс.) выкипает до 260 °С.

Ректификации КУС предшествует ряд стадий предварительной подготовки.

### ***7.3.2. Подготовка и требования к качеству КУС для дистилляции***

Подготовка КУС к дистилляции (ректификации) заключается в обеспечении ее качественного усреднения и освобождения от воды, взвешенных и зольных примесей, а также растворенных солей.

**Усреднение.** Процесс подготовки КУС начинается на складе. Каждый смолоперерабатывающий цех (СПЦ) имеет склад КУС, включающий ряд последовательно установленных хранилищ, рассчитанный на 5–6-суточную бесперебойную работу и обеспечивающий усреднение собственной и привозной КУС. В качестве критерия для оценки качественного усреднения КУС используют содержание нафталина, которое в нескольких отобранных ее пробах не должно отличаться более чем на 1 % (масс.). Поэтому нафталинсодержащие масла должны приниматься в отдельное хранилище, из которого их дозируют в хранилища КУС.

**Предварительное обезвоживание и деминерализация.** Хранилища оснащены системой подогрева КУС для поддержания ее температуры 70–80 °С и гребенкой с задвижками, служащей для отвода из хранилища отстоявшегося от смолы водного слоя. В процессе эксплуатации осуществляется остановка и периодическая чистка хранилищ от скапливающегося на дне осадка (фусов).

Для разрушения эмульсий и снижения содержания в КУС воды и растворимых солей применяют промывку КУС водой, выделяемой из конденсата КГ в отделении улавливания. Для полноты отделения воды от КУС известны следующие способы: отстаивание, центрифугирование или отстаивание под давлением.

В КУС, поступающей на дистилляцию в СПЦ, должно быть не более 4 % воды и не более 0,1 % золы (минеральных составляющих). Нормирование содержания воды в КУС необходимо как для снижения содержащихся в ней коррозионно-активных солей, так и для снижения расхода топлива на ректификацию. Например, повышение содержания в КУС воды на 1 % приводит к увеличению на 3–4 % расхода топлива и охлаждающей воды, а также поверхности конденсационной аппаратуры. Нормирование зольности (минеральных примесей) необходимо для получения пека, пригодного для использования в качестве связующего в промышленности углеграфитовых материалов.

**Окончательное обезвоживание** осуществляют в СПЦ в две стадии:

1) нагревом КУС в первой ступени трубчатой печи, обеспечивающим содержание воды в КУС не более 0,2–0,5 % (масс.) воды; температура КУС после первой ступени поддерживается в пределах 120–140 °С в зависимости от исходного содержания в ней воды;

2) удалением оставшейся воды в процессе ректификации КУС.

**Содовая защита.** Одной из проблем высокопроизводительных установок ректификации КУС является сильная коррозия оборудования, происходящая под действием хлористого водорода и аммиака, образующихся за счет распада хлорида аммония, остающегося в КУС после ее обезвоживания путем испарения. Процесс распада хлорида аммония начинается при повышении температуры смолы выше 270 °С.

Для предотвращения попадания хлорида аммония в ректификационную аппаратуру используют содовую защиту, заключающуюся в добавке к КУС раствора карбоната натрия (кальцинированной соды). При этом происходит образование солей — хлорида натрия и углекислого аммония, которые отделяют в виде водосолевого слоя путем тщательного отстаивания. Расход соды определяется из расчета поддержания pH водной вытяжки из КУС в пределах от 7,5 до 8,0, что обычно составляет 0,05–0,06 % (масс.) соды от КУС.



## 7.4. Фракционирование КУС

### 7.4.1. Известные схемы фракционирования КУС в мировой практике

Наличие в КУС веществ с различной температурой кипения делают ее своеобразной «непрерывнокипящей» системой, в которой возможны разнообразные взаимодействия между собственными компонентами различного химсостава. В практике переработки КУС известны следующие основные виды технологических схем:

1) одноколонные и двухколонные агрегаты с однократным испарением КУС при ее нагреве в трубчатых печах с пламенными и беспламенными (панельными) горелками — в РФ;

2) многоколонная атмосферно-вакуумная система с многократным подводом тепла через донные продукты — в Германии и США;

3) многоколонная атмосферная система с двухступенчатым однократным испарением КУС — во Франции под названием «Проабд»;

4) одноколонная атмосферная система с рециркуляцией пека в смеси с КУС через трубчатую печь — в Великобритании, США, ЮАР и Австралии под названием «Вилтон»;

5) двухстадийная термообработка при высоких температурах и давлении на каждой стадии — в Японии под названием «Осака Газ».

### 7.4.2. Ректификация КУС в одноколонном агрегате

Типовая схема переработки КУС в одноколонном агрегате показана на рис. 21 [1, с. 316]. Процесс фракционирования по данной схеме включает следующие основные стадии:

1) подачу и нагрев сырой КУС в первой ступени трубчатой печи 8 до 140–160 °С;

2) поступление нагретой массы в испаритель 4, где происходит отделение паров воды и легкой фракции от КУС; далее пары поступают в конденсатор 5 и затем в сепаратор 6 для разделения фаз, а обезвоженная КУС стекает в хранилище 3;

3) подачу КУС из хранилища 3 во вторую ступень трубчатой печи 8 и затем в испаритель (эвапоратор) 9, где происходит

разделение и дополнительное испарение жидкой фазы за счет снятия тепла перегрева; оптимальная температура в испарителе 370–390 °С, что соответствует температуре 395–405 °С на выходе КУС из змеевика печи;

4) передачу смеси паров на одну из нижних тарелок ректификационной колонны и фракционную конденсацию полученных паров в ректификационной колонне с боковым отбором фракций с различных тарелок колонны;

5) вывод пека в сборник 10.

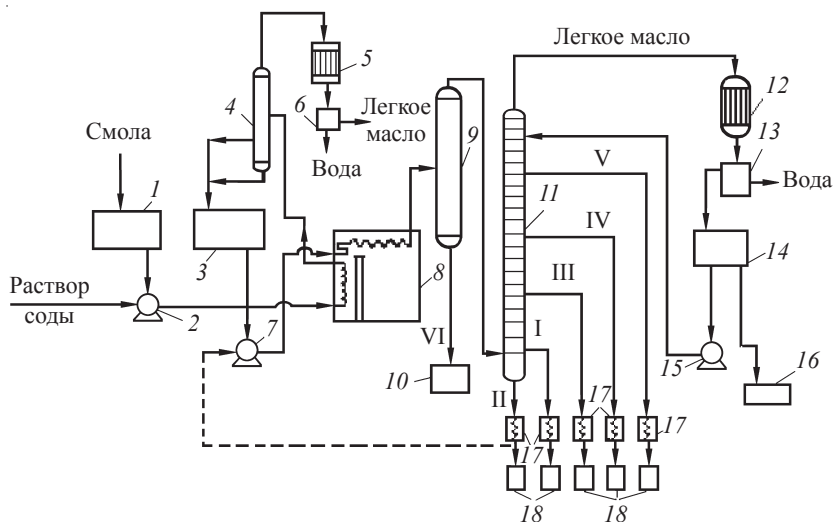


Рис. 21. Технологическая схема фракционирования КУС в одноколонном агрегате:

1 — хранилище смолы; 2, 7, 15 — насосы; 3 — хранилище обезвоженной смолы; 4 — испаритель первой ступени; 5, 12 — конденсаторы; 6, 13 — сепараторы; 8 — трубчатая печь; 9 — испаритель второй ступени; 10 — сборник пека; 11 — фракционная колонна; 14, 16, 18 — промсборники; 17 — холодильники; I, II — антраценовые фракции; III — поглощительная фракция; IV — нафталиновая фракция; V — фенольная фракция; VI — пек

Несмотря на широкое практическое применение, данная схема не обеспечивает оптимальных условий для хорошего разделения компонентов КУС по следующим причинам:

1) для испарения флегмы (часть дистиллята, сконденсированного в холодильнике и возвращенного обратно в колонну, называют орошением или флегмой, а отношение количества возвращаемой в колонну флегмы к количеству отводимого дистиллята называется флегмовым числом), подаваемой в колонну, используются только тепло перегрева паров фракций и теплота конденсации высококипящих фракций; это ограничивает возможность увеличения расхода флегмы и эффективности установки по условиям теплового баланса;

2) при боковом отборе основных фракций исключается использование исчерпывающих секций, поэтому в отводимых фракциях будут содержаться низкокипящие компоненты в количестве, определяемом условиями равновесия на тарелках, с которых производится отбор. (Ректификационный агрегат — это система, состоящая из неполных, лишенных исчерпывающих секций ректификационных колонн. Обычно ректификационная колонна, в отличие от абсорбера или десорбера, состоит из двух частей (секций), соединенных тарелкой (секцией) ввода сырья. Питание (сырьевой поток) подается в виде жидкости, паров или смеси паров и жидкости. Часть колонны, расположенная выше ввода сырья (секция питания), называется концентрационной или укрепляющей секцией. Другая часть колонны, расположенная ниже ввода сырья, называется отпарной или исчерпывающей секцией);

3) боковые отборы нарушают распределение потоков флегмы по высоте колонны и делают работу аппарата и качества продуктов нестабильными, так как отбор фракций предусматривается с нескольких соседних тарелок. Улучшить эту ситуацию позволяет использование регуляторов, обеспечивающих постоянство расхода фракций.

Таким образом, указанные три причины, включая сложность системы, которую представляет собой КУС, ухудшают четкость разделения и приводят к «размазыванию» компонентов по различным фракциям КУС.

Общее число тарелок типового одноколонного ректификационного агрегата может составлять от 48 до 59. Пары из испарителя поступают в нижнюю часть колонны между третьей и четвертой тарелками. Первую антраценовую фракцию отбирают с тарелок 9

и 11, поглотительную фракцию — с тарелок 15, 17, 19, 21 и 23, нафталиновую — с тарелок 27, 29, 31 и 33, фенольную — с тарелок 47, 49 и 51.

Рефлюкс подается под верхнюю тарелку с целью конденсации паров, поступающих с нижних тарелок, и еще большего обогащения отбираемой фракции. В табл. 9 приведены сведения о качестве и выходах фракций, получаемых на типовых одноколонных ректификационных агрегатах.

Таблица 9

### Выход и характеристика фракций КУС

Наименование фракции	Пределы отбора, °С	Выход, %	Содержание во фракциях, %		Степень извлечения, %	
			Нафталин	Фенолы	Нафталин	Фенолы
Легкая	До 170	0,6	2,0	0,5	0,12	0,17
Фенольная	170–210	2,5	18,0	38,0	4,51	52,28
Нафталиновая	210–230	10,0	82,0	6,0	82,19	33,01
Поглотительная	230–300	9,5	8,0	1,5	7,62	7,84
Антраценовая 1	300–360	17,4	2,5	0,7	4,36	6,70
Антраценовая 2	310–440	8,0	1,5	—	1,20	—

При одноколонной схеме хорошо используется тепло трубчатой печи, а тепло конденсации высококипящих фракций используется для испарения флегмы в вышерасположенных секциях. В то же время ректификация КУС остается малоуправляемой и с недостаточной четкостью разделения фракций. Так, нафталин присутствует практически во всех фракциях, причем его содержание в поглотительной фракции может достигать 16 % (масс.). Фенол, кипящий при температуре 180 °С, также присутствует во всех фракциях КУС, включая первую антраценовую.

Широкое применение одноколонного агрегата с боковым отводом фракций при ректификации КУС оправдано тем, что ресурсы легкого масла и фенольной фракции невелики. Они достаточно легко отделяются от наиболее ценной нафталиновой фракции. Поэтому одноколонная схема используется в том случае, если:

- требования к качеству фракций не очень жесткие;
- примеси низкокипящих компонентов не представляют опасности и могут быть даже полезными;
- организация подвода дополнительного тепла технически затруднена.

#### ***7.4.3. Известные решения для улучшения качества фракций***

В литературе описан ряд схем переработки КУС, позволяющих повысить ее фракционирование. Отличие их от одноколонной схемы заключается:

- в максимальном использовании вторичного тепла;
- в установке отпарных колонн;
- в подведении дополнительного тепла в нижнюю часть ректификационной колонны;
- в применении многоколонных схем и многократного испарения, предусматривающих фракционную конденсацию в нескольких последовательно расположенных колоннах, каждая из которых снабжена системой циркуляции донного продукта через трубчатую печь.

#### ***7.4.4. Многоколонное фракционирование КУС (установка Rutgers VFT)***

Работа крупных централизованных предприятий направлена на получение большого числа узких фракций, в которых концентрируется не только нафталин, но и другие ценные вещества. Для этого используют многоколонные ректификационные агрегаты, включающие до 5–6 самостоятельных ректификационных колонн. Примером такой схемы фракционирования является одна из крупнейших в мире установок по переработке КУС на заводе фирмы Rutgers VFT в Германии. Производительность установки около 500 тыс. т КУС в год с получением 7 фракций с очень узкими температурными пределами кипения и высоким содержанием основного компонента, которые пригодны для получения чистых химических продуктов.

В качестве некипящего остатка отделяется пек. Каждая из колонн снабжается подогревателем, обеспечивающим подвод тепла

нужных параметров к нижней части колонны, а также системой автоматического управления работой всех аппаратов.

Технологическая схема данной установки приведена на рис. 22 [4, с. 25].

Первая колонна работает под атмосферным давлением, где от КУС в качестве верхнего продукта отделяются легкая фракция и вода. Нижний продукт из первой колонны направляется во вторую колонну.

Во второй колонне, также работающей под атмосферным давлением, боковым отбором получают нафталиновую фракцию, которую отделяют от легкокипящих компонентов в приколонеке, а в качестве верхнего продукта получают фенольную фракцию. Нижний продукт из второй колонны направляют в третью колонну, работающую под вакуумом.

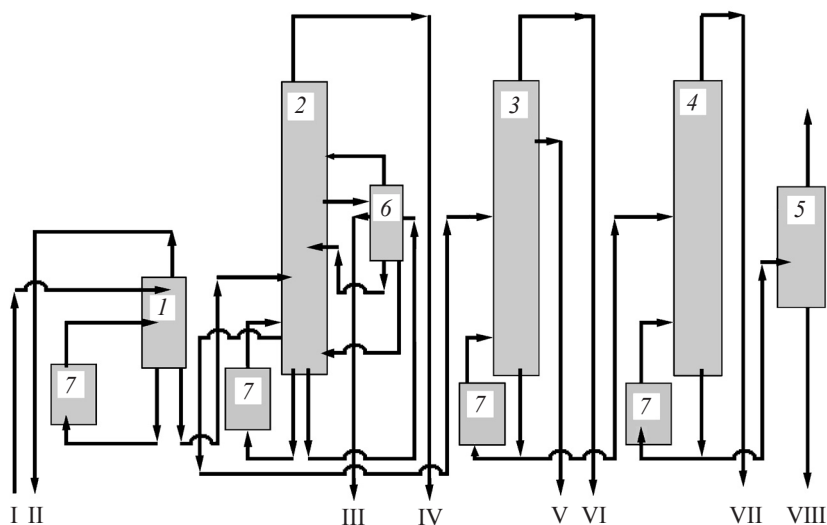


Рис. 22. Технологическая схема фракционирования каменноугольной смолы фирмы Rutgers VFT:

1–5 — ректификационные колонны; 6 — приколонеки; 7 — трубчатые печи; I — сырая смола; II — легкая фракция; III — нафталиновая фракция; IV — фенольная фракция; V — поглотительная фракция; VI — метилнафталиновая фракция; VII — антраценовая фракция; VIII — пек; IX — пиреновая фракция

В третьей колонне в качестве верхнего продукта отводят метилнафталиновую фракцию, а боковым отбором получают поглотительное масло. Нижний продукт поступает в четвертую колонну, также работающую под вакуумом.

В четвертой колонне в качестве верхнего продукта отводят антраценовое масло. Нижний продукт передается в последнюю пековую колонну.

Пековая колонна работает под очень высоким вакуумом. Из верхней части этой колонны отводят наиболее высококипящее пиреновое масло, а в качестве нижнего продукта — пек.

Интенсивное фракционирование, протекающее в условиях циркуляции нижних продуктов через подогреватель, а также утилизация тепла и использование большого количества клапанных тарелок на колоннах обеспечивают высокий выход (почти 90 %) нафталина чистотой выше 90 %.

**Переработка выделенных фракций.** Дальнейшая переработка легкой фракции заключается в смешении ее с фенольной фракцией, получаемой на второй колонне, и переработке для извлечения фенолов и крезолов. Из оставшегося обесфеноленного масла путем редистилляции получают инденовые фракции для производства ИКС. Нафталиновую фракцию используют для получения нафталина чистотой выше 99 % посредством нескольких стадий кристаллизации.

Метилнафталиновую фракцию используют для извлечения хинолина и хинальдина путем экстракции и редистилляции. Свободная от оснований смесь 1- и 2-метилнафталина используется как хороший ароматический растворитель. Поглотительное масло используется для извлечения из КГ бензола. Также путем редистилляции и кристаллизации из этой фракции извлекают аценафтен. Антраценовое масло используется для производства сажи, а также для извлечения антрацена и карбазола, применяющихся в производстве красителей.

Высококипящее пиреновое масло используют для извлечения пирена, применяющегося в производстве красителей, а пек служит для получения пеков с высокими температурами размягчения.

Чистые продукты выделяют из узких фракций КУС путем процессов химического и физического разделения, таких как

редистилляция, кристаллизация, экстракция и даже полимеризация. Чистые продукты применяются в производстве продукции повседневного спроса, в том числе шампуней, красителей для текстиля, оптических отбеливателей, маркеров для текста, копировальной бумаги с безугольным копировальным слоем и т. д.

В табл. 10 приведены диапазоны температур кипения при атмосферном давлении и температуры плавления фракций КУС. Для хранения и транспортирования продуктов с такими высокими температурами плавления все трубопроводы и емкости обеспечиваются подогревом.

*Таблица 10*

**Основные показатели фракционирования КУС**

Наименование фракции	Диапазон температур кипения, °С	Температура плавления, °С	Основные компоненты	Доля от КУС, % (масс.)
Легкая	80–180	–10	Бензол, толуол, ксилол	2
Фенольная	180–210	10	Фенолы, пиридины, крезолы	5
Нафталиновая	212–218	75	Нафталин	12
Метилнафталиновая	230–240	20	Метилнафталин	3
Поглотительная	250–290	30	Аценафтен + метилнафталин	6
Флуореновая	290–310	50	Флуорен	3
Антраценовая	300–360	80	Фенантрен, антрацен	15
Пиреновая	350–390	80	Пирен	4
Пек	> 380	70	Высокипящие ПАУ и полимеры	50

Несмотря на различные варианты технологических схем фракционирования, проблема «размазывания» большинства компонентов КУС по отдельным фракциям не устраняется, также не достигается полное сосредоточение отдельных компонентов в узкие фракции.



#### **7.4.5. Фракционирование КУС с отбором широкого дистиллята**

Фенолы образуют положительные азеотропные смеси с высококипящими непредельными соединениями, с индолом, а также нафталином. Это способствует увеличению их концентрации в нафталиновой фракции. В то же время хинолин образует отрицательные азеотропы с низкокипящими фенолами, что приводит к их присутствию в высококипящих фракциях.

Авторы схемы с отбором широкого дистиллята исходили из следующей позиции. Если на ректификацию подавать сырье, освобожденное от фенолов, оснований и пека, то можно собрать отдельные компоненты в узкие фракции.

Поэтому разработанную схему непрерывной дистилляции, приведенную на рис. 23 [4, с. 30], можно рассматривать как установку, состоящую из пяти отдельных установок: однократного испарения; экстракции (мойки широкого дистиллята); атмосферной ректификации; вакуумной ректификации остатка (мягкого пека) и электродного пека.

В первой установке однократного испарения происходит разделение предварительно обезвоженной КУС на жидкий остаток, имеющий температуру кипения 300–320 °С, который далее идет на установку вакуумной ректификации, и широкий дистиллят (170–360 °С), который подается на установку экстракции. Температура подаваемой КУС 70–80 °С, давление атмосферное, трубчатый подогреватель — электрический.

В широкий дистиллят концентрируются наиболее ценные химические продукты — нафталин и его гомологи, а также низкокипящие фенолы и основания. Дистиллят промывают растворами щелочи и кислоты для извлечения фенолов и оснований. Затем нейтральную часть дистиллята, а также выделенные из солевых растворов фенолы и основания подают отдельно на четкую ректификацию с получением чистых и технических продуктов.

После извлечения фенолов и оснований содержание нафталина в оставшейся нейтральной части нафталиновой фракции увеличивается с 80–85 до 90–91 %. Из других соединений в этой фракции

присутствуют: метилнафталины, дурол, изодурол, пренитол, тетралин, додекан, 4-метилинден, индол, ацетофенон, фенилэтилкетон, 5- и 6-метилкумароны, диметилкумароны, бензонитрил и тионафтен.

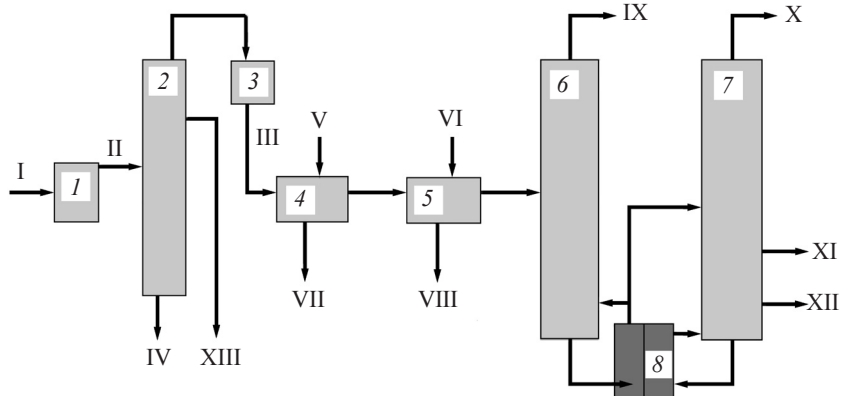


Рис. 23. Принципиальная схема переработки КУС  
с отбором широкого дистиллята:

*I* — трубчатая печь; *2* — фракционная колонна-испаритель; *3* — конденсатор; *4* — система извлечения фенолов; *5* — система извлечения оснований; *6, 7* — ректификационные колонны; *8* — трубчатый нагреватель; *I* — обезвоженная смола; *II* — пары смолы; *III* — широкий дистиллят; *IV* — пек; *V* — раствор едкого натра; *VI* — раствор серной кислоты; *VII* — раствор фенолятов; *VIII* — раствор сульфатов оснований; *IX* — нейтральное легкое масло; *X* — технический нафталин; *XI* — поглощающее масло; *XII* — тяжелый остаток; *XIII* — антраценовая фракция

Достоинством данной схемы, по мнению авторов, являются:

- возможность концентрирования в сырье для ректификации всех ресурсов данного компонента, имеющихся в КУС;
- организация промывания одного продукта, а не нескольких фракций;
- проведение четкой ректификации относительно простых систем, свободных от многочисленных азеотропных смесей.

Применение такой схемы позволяет получать продукты лучшего качества и с большими выходами при меньших флегмовых числах на колоннах меньшей эффективности.

#### **7.4.6. Сравнение основных технологий фракционирования КУС**

На заводах РФ эксплуатируются установки производительностью по перерабатываемой КУС 100 и 200 тыс. т в год, тогда как за рубежом имеются установки с годовой мощностью до 500 тыс. т.

Из анализа эксплуатируемых в мире непрерывных систем ректификации КУС следует, что при всем их многообразии общим у них являются:

- использование трубчатых печей и ректификационных колонн;
- утилизация тепла КУС, пека и фракций.

К числу отличительных особенностей известных схем можно отнести применение различной кратности испарения КУС и различных температур и давления, а также разнообразие в технологических приемах и средствах для осуществления ввода дополнительного тепла в колонны.

Использование вакуума в системах с однократным испарением КУС уменьшает расход тепла и термическое воздействие на пек, а применение повышенного давления в таких системах в основном направлено на стабилизацию качества пека и повышение его выхода. Выбор оптимальных условий ректификации КУС и технологической схемы производится, исходя из необходимости решения вопросов улучшения теплотехнических показателей процесса и обеспечения увеличения выработки пека или фракций требуемого качества.

Следует отметить, что ни одно из реализованных в мировой практике технических решений по ректификации КУС не позволяет упростить и удешевить ее переработку при решении задач по улучшению качества и выхода выработки фракций и пека, хотя каждому из них свойственны свои преимущества.

#### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Азеотроп. Привести примеры компонентов КУС, образующих большое количество азеотропов. Закон Рауля.
2. Подготовка КУС к переработке.

3. Технологическая схема фракционирования КУС с использованием одноколонного агрегата.
4. Технологическая схема переработки КУС с использованием многоколонного агрегата фракционирования (установка Rutgers VFT).
5. Технологическая схема переработки КУС с отбором широкого дистиллята.
6. Сравнение основных технологических схем переработки КУС.

## **8. ПЕРЕРАБОТКА ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ**

Переработка фракций КУС осуществляется с целью получения товарных продуктов с качеством, соответствующим стандартам.

### **8.1. Характеристика, переработка и использование фракций КУС**

Отечественная коксохимия по объему перерабатываемой КУС занимает одно из первых мест в мире. Однако по глубине переработки фракций и ассортименту малотоннажных продуктов, в том числе и реактивов, уступает ряду зарубежных стран из-за недооценки роли коксохимии как поставщика ценнейшего ароматического сырья.

Легкая фракция обычно перерабатывается совместно с тяжелым бензолом, к которому она близка по составу.

Фенольная фракция используется как источник сырья для получения фенолов и оснований, а также нафталина.

Нафталиновая фракция является основным сырьем для получения нафталина и частично хинолиновых оснований.

Поглотительная фракция в основном используется для получения поглотительного масла, применяющегося для улавливания БУ в КХП. Для этого из нее удаляют фенолы и отпаркой в специальных установках уменьшают содержание нафталина до 8–16 % (масс.). Также поглотительная фракция содержит 4–5 % (масс.) хинолиновых оснований и может быть источником сырья для их производства.

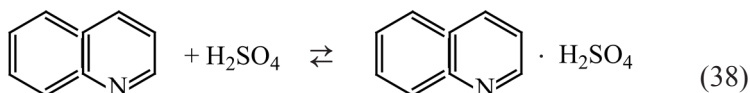
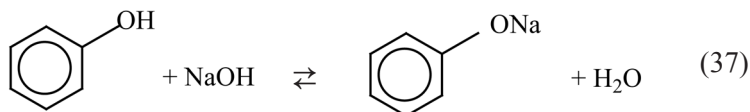
Первая антраценовая фракция, выкипающая в пределах от 20 до 25 % (масс.), до 300 °С, является сырьем для получения масла для пропитки древесины, а также вместе с другими маслами — сырьем для получения технического углерода без дополнительной обработки. Отгон до 360 °С и осадок при 70 °С

не нормируются, а массовая доля сырого антрацена не должна превышать 18–20 % (масс.).

Требования к антраценовому маслу для производства технического углерода (сажи), а также и к каменноугольному маслу для пропитки древесины достаточно жесткие. Антраценовое масло должно перегоняться до 300 °С в количестве не более 30 % (масс.).

## 8.2. Извлечение фенолов и оснований из фракций КУС

Выделение фенолов и оснований проводится из масляных фракций (фенольной, нафталиновой и поглотительной) с использованием их кислотно-основных свойств и способности образовывать с водными растворами щелочей и кислот растворы солей — феноляты (реакция (37)) и сульфаты (реакция (38)).



Фенолы — слабые кислоты (константа диссоциации —  $10^{-10}$ – $10^{-9}$ ), хинолин и изохинолин — слабые основания (константа диссоциации —  $10^{-10}$ ), что снижает степень их извлечения из-за частичного гидролиза солей. Гидролиз подавляется подачей избытка реагентов.

Полнота извлечения фенолов и оснований из масляных фракций лимитируется условиями массообмена и процессом диффузии извлекаемых веществ в маслах. На полноту извлечения фенолов влияет скорость перемешивания и присутствие во фракциях оснований, образующих с фенолами в маслах продукты взаимодействия (энергия взаимодействия 25–33 кДж/моль).

Унос масел в растворы фенолятов и сульфатов оснований должен быть минимальным, чтобы после разложения солей они

не превращались в соответствующие фенолы или основания и не загрязняли феноляты. Для предотвращения этого следует извлекать фенолы и основания из свежеполученных фракций и использовать для этого растворы гидроксида натрия с концентрацией не выше 15–20 % (масс.), а для извлечения оснований — растворы кислоты с концентрацией не более 20–30 % (масс.). С целью уменьшения вязкости масел и предотвращения выпадения кристаллов температуру промывки держат в пределах 50–60 °С. Для уменьшения неблагоприятных взаимодействий между фенолами и основаниями часто используют трехступенчатую очистку масел по схеме щелочь — кислота — щелочь, если в сырье больше фенолов, и кислота — щелочь — кислота, если в сырье выше содержание оснований.

Извлечение из фракций КУС фенолов и оснований — обязательная стадия, так как от ее эффективности зависит качество получаемых продуктов. Чаще всего ее осуществляют в одну стадию в аппаратах непрерывного или полунепрерывного действия, а именно в шаровых смесителях, меланжерах, в вертикальных полых экстракторах и экстракционных колоннах с ситчатыми тарелками.

Одноступенчатый процесс не обеспечивает требуемое качество фракций, имеет высокий расход реагентов (щелочи и кислоты) при большой длительности процесса и создает неблагоприятные условия при значительных затратах ручного труда. Более эффективно проведение мойки в многоступенчатой противоточной аппаратуре, обеспечивающей хорошее диспергирование и перемешивание при многократном воздействии реагентов в непрерывном технологическом процессе. При этом достигается обесфеноливание и обеспиридинование сырья до остаточного содержания около 0,1 % с одновременным получением кондиционных оснований и фенолов в виде солей. При последующей их обработке выделяют основания и фенолы.

Установлено, что степень очистки фракций до остаточного содержания фенолов и оснований около 0,1 % и требуемое качество фенолятов и сульфатов оснований достигается на оборудовании с эффективностью в 4–5 теоретических ступеней экстракции. Наилучший тип экстрактора — это колонный аппарат с механическим подводом энергии. К этому типу относятся следующие типы

экстракторов: роторно-дисковый, центробежный, пульсационный и вибрационный, имеющие высокую эффективность массообмена, большую производительность и низкие энергозатраты, наряду с простотой изготовления и высокой надежностью в эксплуатации. Для исключения стадии нейтрализации мытого продукта, применяющейся в технологической схеме непрерывного процесса отмывки фракций КУС в многоступенчатых экстракторах, сначала производится отмывка от оснований, а затем от фенолов.

Получаемые при этом пиридиновые основания содержат около 5 % высших гомологов пиридина, около 30 % хинолина, до 8 % изохинолина, 10–12 % хинальдина и др. Для получения индивидуальных веществ и технических продуктов, используемых в качестве флотореагентов при обогащении руд цветных металлов и как ингибиторов коррозии, пиридиновые основания подвергаются ректификации в вакууме.

Феноляты натрия направляются на последующую переработку, где они очищаются от примесей оснований путем экстракции низкокипящим каменноугольным маслом. Оставшиеся в растворе азотистые основания и нейтральные углеводороды отдувают водяным паром. Для достижения более глубокой степени очистки фенолятов натрия от оснований требуется предварительная более сложная обработка фракций КУС.

Для выделения из фенолятов натрия сырых фенолов сначала их обрабатывают углекислым газом при 50–70 °С, а затем выделенные фенолы подвергают обезвоживанию и ректификации в вакууме в системе высокоэффективных колонн (60–100 тарелок) с получением чистых фенолов и узких фракций гомологов фенолов.

## **8.3. Переработка нафталиновой фракции**

### ***8.3.1. Продукция на основе нафталиновой фракции***

Нафталин — один из наиболее важных продуктов переработки КУС. В настоящее время главным потребителем нафталина стало производство суперпластификатора бетона С-3. Он представляет собой раствор натриевой соли продукта конденсации



2-нафталинсульфоокислоты с формальдегидом. Добавление суперпластификатора в цементный раствор увеличивает механическую прочность изделий из бетона и железобетона и уменьшает расход цемента на их приготовление за счет снижения содержания воды в цементном растворе.

Также нафталин используется в качестве исходного сырья для изготовления:

- 2-нафтола, получаемого путем щелочного плавления 2-нафталинсульфо-кислоты;

- 1-нафтола, получаемого гидрированием нафталина в тетралин, окислением тетралина в тетралол, каталитическим дегидрированием тетралола с получением чистого 1-нафтола.

Из них 2-нафтол применяют в производстве красителей, а 1-нафтол — в производстве селективных ядохимикатов. Кроме этого, промежуточные продукты гидрирования нафталина, такие как тетралин и тетралол, имеют самостоятельную ценность как растворители.

В связи с большими и постоянно увеличивающимися объемами потребности в суперпластификаторах требуется повышение полноты производства нафталина. Основным источником нафталина является нафталиновая фракция, получаемая при фракционировании КУС. Кроме нафталина, в этой фракции содержатся метилнафталины, фенолы, основания, непредельные соединения (гомологи кумарона и индена), индол и тионафтен.

В нафталиновой фракции, получаемой на КХП РФ из КУС, содержатся, % (масс.): нафталин — 80–85; метилнафталин — 1,2; 2-метилнафталин — 3,87; дифенил — 0,3; инден — 0,6; тионафтен — 1,4, а также индол (до 0,6) и некоторые другие вещества.

Для приготовления тетралина или декалина гидрированием на никельсодержащих катализаторах, или для приготовления чистой 2-нафталинсульфоокислоты (для получения 2-нафтола), или 1-нитронафталина используют только нафталин «очищенных» сортов. Нафталин очищенный высшего сорта (марки ОА) имеет температуру кристаллизации не ниже 80,0 °С, что обеспечивает его содержание не менее 99,6 % (масс.). Для сравнения: нафталин очищенный III сорта (марки ОВ) имеет температуру кристаллизации не ниже 79,0 °С и содержит не менее 97,95 % (масс.) нафталина.

Для производства фталевого ангидрида и суперпластификатора может использоваться технический нафталин с температурой кристаллизации 79 °С (марка ТА) и ниже — до 76 °С (содержание нафталена — 92,35 % (масс.)) — нафталин технический марок В (ТВ).

Для производства фталевого ангидрида не опасны примеси метилнафталинов, так как при окислении они образуют те же продукты, что и нафталин (фталевый и малеиновый ангидриды). Также не опасен и тионафтен, так как он окисляется до сернистого ангидрида и малеинового ангидрида. Однако опасны примеси непредельных соединений, образующие при окислении смолку, нарушающую работу оборудования цехов фталевого ангидрида, а также примеси индола и бензонитрила, изменяющие состав и структуру катализатора.

### ***8.3.2. Получение прессованного и кристаллического нафталена***

При использовании эффективных колонн ректификации содержание нафталена в нафталиновой фракции достигает 80–90 % (масс.). При подаче на кристаллизацию такого продукта образуется твердый агломерат, в котором примесь масла сорбирована поверхностью кристаллов или распределена в межкристаллическом пространстве. Так как выделение масла из такого агломерата на центрифугах невозможно, то используют гидравлические прессы. Технологическая схема такой установки представлена на рис. 24 [2, с. 334].

На первой стадии проходит кристаллизация нафталиновой фракции либо на поверхности охлаждаемого изнутри барабанного кристаллизатора, либо в охлаждаемом извне кожухотрубчатом аппарате. Далее кристаллическая масса подогревается в мешалке до температуры 55–60 °С, чтобы уменьшить вязкость масла и довести необходимое давление прессования до 35–45 МПа. Масса передается в гильзу пресса, обогреваемую извне. При прессовании она вытесняется через сетки, размещенные на стенках гильзы. Гидравлический пресс работает по циклическому графику с автоматизированным или полуавтоматизированным управлением.

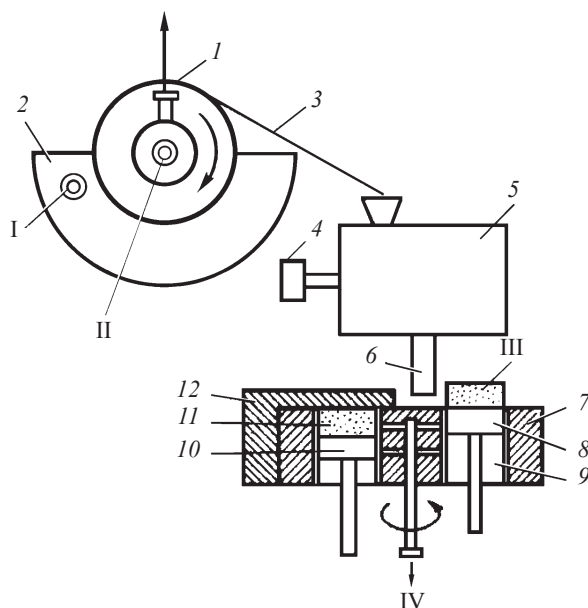


Рис. 24. Технологическая схема получения технического (прессованного) нафталина по схеме барабанный кристаллизатор — пресс:

1 — барабанный кристаллизатор; 2 — поддон; 3 — нож для снятия нафталиновой корки; 4 — привод мешалки; 5 — мешалка; 6 — клапан; 7 — вращающаяся станина; 8 — поршень низкого давления; 9 — гильза пресса; 10 — поршень высокого давления; 11 — прессуемая пульпа; 12 — траверса; I — горячая жидкая нафталиновая фракция; II — охлаждающая вода; III — брикет прессованного нафталина; IV — прессовые отеки

После окончания прессования гильза устанавливается над поршнем низкого давления, после этого выдается готовый брикет прессованного нафталина и производится очистка гильзы. При повышении температуры прессования давление уменьшается, но одновременно увеличиваются потери нафталина с маслами. Растворимость нафталина в маслах численно равна температуре масла. Поэтому на некоторых заводах в отделенных маслах, называемых прессовыми отеками, содержится, % (масс.): нафталина — 60 и тионафтена — около 6. Их возвращают в КУС либо перерабатывают методом кристаллизации или ректификации. При этом получают

кристаллический продукт или концентрированную нафталиновую фракцию.

Возможности возврата оттеков в КУС ограничены из-за накопления в них примесей и снижения степени извлечения нафталина. Состав нафталина различных заводов, % (масс.): нафталина — 97,5–98,1; тионафтена — 0,54–1,6; индола — 0,02–0,59; метилнафталинов — 0,27–0,51 и непредельных соединений — 0,2–0,52.

В прессованном нафталине остается до 29–37 % (масс.) тионафтена от его ресурсов в исходном сырье. Для частичного освобождения прессованного нафталина от непредельных соединений и индола его расплавляют и выдерживают при повышенной температуре с последующим отстаиванием от смолистых продуктов сополимеризации индола и непредельных соединений или подвергают дистилляции. И хотя содержание нафталина при этом увеличивается незначительно, но выход нелетучего остатка уменьшается в 5–7 раз. Именно этот показатель характеризует наличие в нафталиновом сырье веществ, способных к осмолению при получении фталевого ангидрида.

При прессовании в оттеки переходит до 30–45 % (масс.) от ресурсов нафталина в исходной нафталиновой фракции. Возвращение оттеков в КУС или переработка их на специальной установке позволяют довести полноту извлечения нафталина до 70–80 % (масс.) от ресурсов его во фракции, но ценой дополнительных энергетических затрат.

Принципиальным недостатком схем кристаллизации — прессования является применение дорогих и сложных гидравлических прессов, а также серьезная загазованность помещений, в которых осуществляются все основные операции.

### ***8.3.3. Получение нафталина ректификацией нафталиновой фракции***

Сложность и несовершенство кристаллизационных технологий привели к созданию схем, основанных на применении ректификации нафталиновой фракции. Иногда предусматривается предварительное отделение фенолов и оснований и химобработка фракции

серной кислотой для полимеризации и отделения непредельных соединений и индола. При получении ректифицированного и дистиллированного нафталина полнота его извлечения увеличивается до 90–95 % (масс.) от ресурсов в перерабатываемой фракции. Одновременно на 25–30 % снижается его себестоимость и почти в три раза повышается производительность труда. Принципиальная технологическая схема получения ректифицированного нафталина приведена на рис. 25 [2, с. 337].

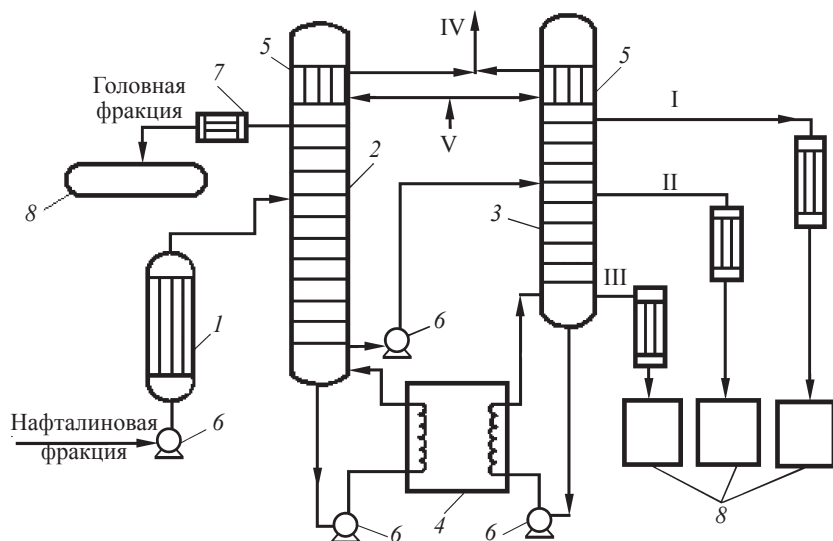


Рис. 25. Принципиальная схема производства нафталина ректификацией:

1 — теплообменник; 2, 3 — ректификационные колонны; 4 — трубчатая печь; 5 — дефлегматоры полной конденсации; 6 — насосы; 7 — холодильник; 8 — сборники продуктов; I — нафталин; II — поглотительное масло; III — кубовые остатки; IV — пар (0,3 МПа); V — конденсат

Прессованный нафталин, как и дистиллированный нафталин, успешно используется для производства фталевого ангидрида и суперпластификаторов.

### 8.3.4. Производство очищенного нафталина

В отличие от прессованного, ректифицированного или дистиллированного нафталина очищенный нафталин должен быть свободен от большей части тионафтена, являющегося спутником нафталина. Принципиально можно разделить эти продукты ректификацией с получением чистого нафталина (99,8–99,9 % (масс.)) и концентрата тионафтена. Однако при разности температур кипения в 4,2 °С это возможно на ректификационных колоннах эффективностью 55 теоретических тарелок при флегмовых числах 18–30, что сложно и энергоемко. Поэтому из известных процессов очистки используют либо гидрогенизационную очистку, либо различные варианты сернокислотной очистки.

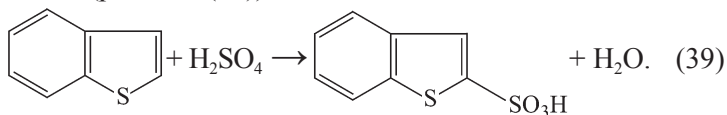
Гидрогенизационные схемы отличаются от аналогичных схем гидроочистки бензола тем, что нафталин достаточно легко гидрируется до тетралина, и поэтому принимаются меры для предотвращения образования побочных продуктов. Обычно гидроочистку проводят под давлением 2 МПа на алюмокобальт-молибденовом катализаторе при 530 °С. Сырьем может служить как узкая, так и обычная 81–85 % (масс.) нафталиновая фракция. Получают нафталин с температурой кристаллизации 80,3 °С с выходом до 92 % (масс.), с содержанием 0,0005 % (масс.) тионафтена.

Несмотря на большие преимущества гидрогенизационной очистки (использование любого нафталинового сырья, отсутствие отходов и высокое качество продукции), из-за больших капитальных затрат и энергоемкости ее применение рационально только на крупных централизованных установках.

В настоящее время на отечественных коксохимических заводах применяют очистку расплавленного прессованного нафталина с помощью серной кислоты и некоторых других реагентов [5].

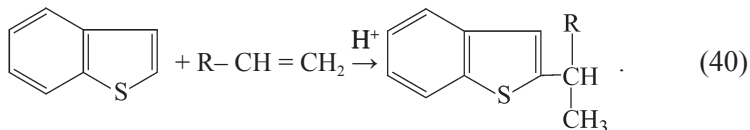
Для этого проводят:

1. Очистку нафталина от тионафтена путем его селективного сульфирования (реакция (39)):



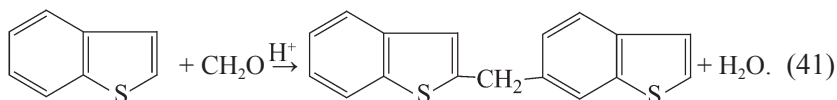
Селективность процесса сравнительно невелика, поэтому в продуктах остается до 0,2–0,3 % (масс.) тионафтена. При этом теряется до 8–12 % (масс.) нафталина от содержания его в исходном сырье и образуется значительное количество отходов (отработанная серная кислота, смолистые продукты, а также сточные воды, содержащие сульфокислоты нафталина).

2. Селективную очистку нафталина алкилированием тионафтена непредельными соединениями (реакция (40)):



Селективность этого метода несколько выше, чем в первом варианте, но также велики потери нафталина.

Каталитическую конденсацию тионафтена с альдегидами (преимущественно с формальдегидом) по реакции (41):



Данный метод отличается наибольшей селективностью и обеспечивает достаточно полное удаление тионафтена. Технологический процесс включает следующие операции:

- обезвоживание и очистку от легко полимеризующихся непредельных соединений добавлением серной кислоты с концентрацией 82–95 % в количестве 4–5 % (масс.) от сырья;

- отстаивание кислоты;

- добавление формальдегида или пороформа (твердого олигомера формальдегида) в количестве до 2 % (масс.) (катализаторами конденсации служат растворенные в нафталине сульфокислоты нафталина и тионафтена, образовавшиеся на стадии предварительной сушки и полимеризации);

- нейтрализацию раствором щелочи после предварительной промывки водой;

- ректификацию под вакуумом нейтрализованного продукта с отбором чистого нафталина.

Применение вакуума для фракционирования обусловлено тем, что продукты конденсации с формальдегидом термически нестабильны и при температуре выше 30 °С могут разлагаться с выделением тионафтена и непредельных соединений. Данный метод позволяет получать практически бессернистый нафталин даже из высокосернистого сырья.

## **8.4. Переработка и использование антраценовой фракции**

Для обеспечения потребности в антраценовом масле технологии пропитки древесины и производства технического углерода требуется выделение сырого антрацена из антраценовой фракции КУС. Для этого на ряде предприятий имеются отделения для кристаллизации антраценовой фракции. В связи с невысоким содержанием кристаллического продукта в антраценовой фракции (не более 20 % (масс.)) можно проводить ее кристаллизацию в аппаратах с мешалками. Для этого обычно используют кристаллизаторы периодического действия в виде горизонтальных емкостей, снабженных мешалкой с лопастями, и охлаждаемые стекающей по внешней поверхности водой.

Антраценовая фракция при 70–80 °С подается в емкости обычно в смеси с поглотительным маслом, охлаждается до выпадения кристаллов и далее в виде пульпы передается в обогреваемую мешалку, а оттуда на центрифугу. Высокая вязкость масла способствует образованию мелких кристаллов (наибольший размер — 30–50 мкм). Поэтому применяют автоматические центрифуги циклического действия серии АГ с регенерацией сетки промывкой нагретым до 90 °С поглотительным маслом. Иногда используют шнековые кристаллизаторы непрерывного действия.

Сырой продукт содержит кроме антрацена, фенантрена и карбазола значительное количество масел, сорбированных на поверхности кристаллов (от 4 до 25 % (масс.)), и потому имеет вид маслянистого осадка слабовыраженной кристаллической структуры. В соответствии с ГОСТ высший сорт имеет температуру вспышки не ниже 150 °С и характеризуется содержанием, % (масс.): антрацена — не менее 30; азота, в перерасчете на карбазол — не более 28;



масел — не более 6; золы — не более 0,1. Сырой антрацен используется для производства термоизоляционных плит, изготовления дымокурор и чистого антрацена.

В связи с тем, что для производства сажи пригодна неоткристаллизованная антраценовая фракция, на ряде КХП отделения кристаллизации ликвидированы, поэтому производство сырого антрацена значительно сократилось.

Высококипящие масла, получаемые из антраценовых фракций, являются одним из наиболее востребованных продуктов КУС. Кроме производства технического углерода, антраценовое масло используется в качестве шпалопропиточного и отопительного масел. Последнее направление использования масел и даже непосредственно КУС имеет большое значение. Дело в том, что при сжигании высокоароматизированных котельных топлив образуется некоторое количество мелкодисперсного графита, который увеличивает светимость факела пламени. Это приводит к повышению коэффициента теплоотдачи от газа излучением, что способствует заметному уменьшению расхода топлива в мартеновских и других металлургических печах.

Общее производство тяжелых масел составляет порядка 25 % (масс.) от количества перерабатываемой КУС. В их число входят получаемые при переработке каменноугольного пека дистилляты, близкие по составу к высококипящим частям антраценовой фракции. Обычно технические масла представляют собой смеси различных продуктов. Так, шпалопропиточное масло готовят, смешивая и совместно кристаллизуя первую антраценовую и поглогительную фракции в соотношении 1 : 3. Масло для подсвечивания пламени готовят смешением непосредственно в железнодорожной цистерне антраценового масла (или фракции), КУС и сольвент-нафты (20 : 1 : 4). Масла для производства технического углерода часто представляют собой смесь неотфильтрованных первой и второй антраценовых фракций.

Сырой антрацен и антраценовые масла могут использоваться для производства суперпластификаторов по технологии, аналогичной получению суперпластификатора С-3. Их важное преимущество — возможность проведения сульфирования при невысоких

температурах и очень высокое качество получаемого суперпластификатора.

При работе с сырым антраценом и антраценовыми маслами требуется соблюдение специальных мер предосторожности, связанных с очень сильным раздражением кожи под действием этих веществ, особенно в сочетании с солнечным облучением, вызывающим фотодерматозы. Поэтому аппаратура должна быть герметичной, а перед ремонтами тщательно очищаться от следов масел.

Антраценовая фракция КУС имеет широкий температурный предел выкипания: начало кипения 240–280 °С, а отгон до 360–410 °С составляет около 90 %. Кроме основных компонентов (антрацена, карбазола и фенантрена), в антраценовой фракции содержится большое количество и других углеводородов, которые при дальнейшей ее переработке с целью выделения основных компонентов мешают их концентрированию, образуя системы со сложными структурами фазовых диаграмм жидкость — пар и жидкость — твердое. Присутствие смолистых веществ увеличивает вязкость антраценовой фракции и затрудняет ее кристаллизацию. Состав первой антраценовой фракции приведен в табл. 11.

*Таблица 11*

**Состав сырых антраценов разных групп заводов**

Состав сырых антраценов	Заводы востока России	Заводы Донбасса
Антрацен	21–25	16–25
Фенантрен	19–29	19–25
Карбазол	22–30	16–26

В первой антраценовой фракции сосредотачиваются до 90 % от ресурсов антрацена, фенантрена и карбазола. За счет снижения верхнего температурного предела отбора фракций, по сравнению с общей антраценовой фракцией, количество высококипящих компонентов в первой антраценовой фракции уменьшается, что приводит к снижению ее вязкости.

В сырой антрацен переходит до 80 % антрацена, 50 % карбазола и 30 % фенантрена, а также до 10 % дифениленсульфида,

дифениленоксида и флуорена от ресурсов во фракции. Рядовой сырой антрацен на 70 % состоит из фенантрена, антрацена и карбазола. Выход сырого антрацена в зависимости от условий кристаллизации может составлять от 10 до 30 % от антраценовой фракции.

### **8.5. Переработка и использование легких пиридиновых и хинолиновых оснований**

Получаемые при отмывке фракций КУС пиридиновые основания (ПО) содержат, % (масс.): высших гомологов пиридина — около 5; хинолина — 30; изохинолина — 8; хинальдина и др. — 0–12.

В настоящее время коксохимическая промышленность является единственным производителем пиридина и его метилпроизводных — пиколинов. Ресурсы пиридиновых оснований в КГ составляют около 100–150 т на 1 млн т коксующего угля, что позволяет получать около 80–120 т ПО. В настоящее время ресурсы ПО в РФ используются не полностью и значительная их часть экспортируется.

Ресурсы хинолиновых оснований составляют около 1,2 % от массы КУС. Среди них, % (масс.): собственно хинолина — 30–35; изохинолина — 6–9; хинальдина (2-метилхинолина) — 5–7 и тяжелых хинолиновых оснований, включая 4-метилхинолин (лепидин) — 40–45. Состав легких ПО и пути их использования представлены в табл. 12.

В перспективе потребность в хинолине, хинальдине и изохинолине, а также в 8-оксихинолине для ряда отраслей промышленности и сельского хозяйства может быть обеспечена коксохимической промышленностью. Хинолин может использоваться для изготовления никотиновой кислоты, для производства различных ядохимикатов и физиологически активных веществ, аналитических реагентов. Тяжелые ПО используются в качестве флотореагентов при обогащении руд цветных металлов.

Переработку легких пиридиновых и хинолиновых оснований целесообразно осуществлять на централизованных установках, где основания разделяют ректификацией. Сырые легкие пиридиновые основания, поступающие на переработку, содержат, % (масс.):

воды — до 15; ПО — около 70; фенолов — около 10–12; нейтральных углеводов — до 20. Перед ректификацией сырые ПО поступают на обезвоживание.

*Таблица 12*

**Состав и пути использования легких пиридиновых оснований**

Компонент	Содержание, % (масс.) в пересчете на 100 % ПО	Применение
Пиридин	50–70	Растворитель, сырье для производства ядохимикатов, поверхностно-активных веществ, физиологически активных соединений и красителей
2(α)-Пиколин	3–12	Сырье для производства 2-винилпиридина, специальных каучуков и полимеров, ядохимикатов для сельского хозяйства
3(β)-Пиколин	2–10	Сырье для приготовления витаминов, никотиновой кислоты, синтетических факторов роста растений
4(γ)-Пиколин	1–4	Сырье для производства изоникотиновой кислоты и разнообразных антитуберкулезных препаратов на ее основе, производство ядохимикатов для сельского хозяйства

Пиридин и его гомологи образуют азеотропные смеси с водой, что, с учетом их хорошей взаимной растворимости, делает так называемые «гидраты», содержащие 40 % (масс.) пиридина и 60 % (масс.) воды, неразделимыми при отстаивании. Для обезвоживания ПО используют либо азеотропную отгонку с бензолом или толуолом, либо высаливание концентрированными растворами NaOH. Азеотропы: вода — бензол или вода — толуол перегоняются при меньших температурах, чем «гидраты», что позволяет удалить воду, а бензол или толуол после конденсации азеотропа отстаивают от воды и возвращают в цикл.

При последующей ректификации по периодической схеме или в системе колонн непрерывного действия отбирают чистый

пиридин, пиридин-растворитель, смесь пиридина и 2-метилпиридина,  $\beta$ -пиколиновую фракцию и смеси 2- и 4-метилпиридинов с 2,6-лутидином (2,6-диметилпиридином). Возможно выделение 2-метилпиридина в чистом виде. Хинолиновые основания разделяют ректификацией под вакуумом.

## **8.6. Переработка и использование каменноугольного пека**

### ***8.6.1. Характеристика и свойства пека***

Каменноугольный пек составляет 57–60 % (масс.) от общего количества перерабатываемой КУС. Его достоинства и ценность как сырья и материала:

— является пока единственным связующим для всех видов углеграфитовых материалов, электродной продукции, электродных и анодных масс, конструкционных углеграфитовых материалов и электроугольных изделий;

— применяется для производства пекового кокса, дорожных дегтей, лаков, препарированных смол, пропиточных материалов для металлургической промышленности, а также для производства строительных и других материалов.

Пек — это сложная смесь полициклических ароматических и гетероциклических соединений, на долю которых приходится 25–30 % (масс.). Среднее число колец в молекулах пека выше 3 шт. Важнейшей характеристикой пека является его температура размягчения, определяемая в специальном приборе по ГОСТ.

В зависимости от температуры размягчения пек разделяют на мягкий (40–55 °С), среднетемпературный (65–90 °С) и твердый (выше 90 °С), что определяет его использование. Так, например, для изготовления различных электроугольных изделий пек должен иметь температуру размягчения 65–70 °С; для производства анодов, используемых в алюминиевой промышленности, — 72–76 °С, а для получения пекового кокса — 135–150 °С.

Пек — анизотропная жидкость, обладающая определенной внутренней структурой. Отличаясь высокой реакционной

способностью, компоненты пека при нагревании способны к реакциям поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. Групповой состав пеков определяется по количеству веществ, нерастворимых в тех или иных растворителях, взятых в значительном избытке. Компоненты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -фракции находятся в КУС и пеке в виде коллоидных частиц.

В последнее время  $\alpha_1$ -составляющую подразделяют на две или даже три составных части:  $\alpha_1^1$ -составляющая представляет собой взвешенные частицы и продукты конденсации, привнесенные с КУС;  $\alpha_1^2$ -составляющая образуется при перегонке КУС, сопровождающейся образованием пека за счет процессов термической конденсации. В свою очередь,  $\alpha_1^1$ -составляющая может быть разделена на вещества, вынесенные из коксовой печи (твердые пылевидные частицы), и на высокомолекулярные соединения, образовавшиеся при конденсации в газовой фазе. Их соотношение определяют косвенными способами. Фактически потребность в пеке практически неограниченная, что определяется дефицитом в связующих для дорожного строительства, а также появлением ряда новых потребителей. Так, например, доказана целесообразность внедрения технологии коксования частично брикетированных шихт с использованием мягкого пека (пек с температурой размягчения 40 °С).

### ***8.6.2. Факторы, определяющие качество пека по назначению***

**Электродный пек в качестве связующего.** Наиболее важным потребителем пека является производство углеграфитовых материалов.

Электродный пек, используемый в качестве связующего, должен характеризоваться достаточно высоким коксовым числом и спекаемостью, чтобы кокс, образующийся при обжиге заготовок, связывал изделие в единый монолит.

В то же время пек должен быть подвижным, чтобы подвергаемая формованию масса обладала необходимой пластичностью. При изготовлении ряда изделий после обжига требуется их обработка специальным пропиточным пеком, который должен обладать высокой текучестью, чтобы проникнуть в поры изделия. Последующие обжиг

и графитация придают изделию высокую плотность и необходимые механические и электротехнические характеристики.

Спекаемость и коксуюемость пека определяются в основном  $\alpha_2$ -фракцией, а также  $\alpha_1^2$ -фракцией; подвижность и вязущие свойства —  $\gamma$ - и  $\beta$ -фракциями, а  $\alpha_1^1$ -фракция оказывает неблагоприятное влияние на качество электродного пека. При ее высоком содержании углеграфитовые изделия получаются непрочные и с высоким электрическим сопротивлением.

Для приготовления высококачественного электродного пека необходимо использовать КУС, отвечающую требованиям Технических условий и в которой выход веществ, нерастворимых в хинолине, составляет не более 4 % (масс.). Если перерабатываемая КУС имеет повышенное содержание  $\alpha_1$ -фракции, то применяют специальные приемы для уменьшения ее содержания до допустимых норм, включая возврат в нее второй антраценовой фракции.

В свою очередь, на ряде коксовых батарей с печами объемом 41,6 м<sup>3</sup> получают низкопиролизированные КУС, которые не обеспечивают получение электродного пека с необходимым содержанием  $\alpha_2$ -составляющей. Для повышения содержания этой фракции используются два способа:

— закупка высокопиролизированных КУС на других КХП и дозирование необходимого ее количества в КУС, некондиционную по  $\alpha_2$ -составляющей;

— кондиционирование КУС путем ее термической обработки под давлением с последующим однократным испарением.

**Пропиточный пек.** Низкопиролизированные смолы могут использоваться для изготовления пропиточных пеков, в которых содержание  $\alpha_1$ -фракции не должно превышать 3 % (масс.). Для выделения из сырья соединений, входящих в состав  $\alpha_2$ -фракции, была использована технология, разработанная в УХИНе (Украинский научно-исследовательский углехимический институт). Суть технологии: смесь КУС и антраценовой фракции обрабатывается в центробежном поле при повышенной температуре (содержание антраценовой фракции 20–25 % (масс.)). При последующем однократном испарении такой смеси получают высококачественный пропиточный пек.

Удаление из КУС части  $\alpha_1$ -составляющих путем обработки ее растворителями (антраценовым маслом или толуолом) с последующим фугованием позволяет получать на ее основе специальный игольчатый кокс, пригодный для производства наиболее высококачественных электродов и других ответственных углеграфитовых изделий.

**Электродный кокс.** Для получения электродного кокса, как и пека, требуется тщательно удалять из КУС соли, образующие с компонентами пека термически устойчивые комплексные соединения. В связи с этим не рекомендуется применение содовой защиты перед ректификацией КУС, так как наличие ионов  $\text{Na}^+$  в пеке и электродном коксе приводит к повышенному расходу электродов в электропечах.

К числу значимых исследований в области переработки пека относится производство на его основе порошкообразного полукокса, который может служить основой для производства полупроводников и многочисленных видов мелкозернистого графита. Изготовление из такого графита поршней для автомобильных двигателей позволит, по сравнению с применяемыми в настоящее время материалами, существенно снизить расход топлива и масла, а также уменьшить количество загрязняющих атмосферу выбросов до 30 %.

### ***8.6.3. Производство пекового кокса на основе среднетемпературного пека***

Производство пекового кокса осуществляется в специальных пекококсовых цехах или отделениях и включает следующие операции:

- 1) получение из среднетемпературного пека высокотемпературного пека с температурой размягчения не менее 145 °С и с выходом летучих веществ не более 51 % (масс.);
- 2) коксование высокотемпературного пека;
- 3) конденсация и охлаждение парогазовых продуктов, образующихся в процессе термоокислительной обработки и коксования пека;
- 4) прокалка пекового кокса (в цехах с установками сухого тушения пекового кокса).

**Получение высокотемпературного пека** осуществляют путем термоокислительной обработки среднетемпературного пека



(температура размягчения 65–75 °С) в смеси с тяжелыми пековыми дистиллятами и пековой смолой, образующейся при коксовании пека. При этом протекает окислительная поликонденсация компонентов пека, в процессе которой  $\gamma$ -фракция переходит в  $\beta$ -фракцию, а  $\beta$ -фракция — в  $\alpha$ -фракцию. Часть низкокипящих компонентов пека перегоняется в токе отработанного воздуха, при охлаждении которого они конденсируются, образуя пековые дистилляты.

Соотношение компонентов в смеси, направляемой на окисление, обычно следующее, % (масс.): (пек — 70–75) : (пековая смола — 20–25) : (тяжелые пековые дистилляты — 5–10). Смесь нагревают в трубчатой печи до конечной температуры 330–370 °С в одну или в две ступени. Двухступенчатый процесс: после нагревания на первой ступени до 140–170 °С в испарителе смесь освобождают от паров воды и легких фракций и передают на вторую ступень.

После трубчатой печи пековая масса поступает в батарею последовательно размещенных кубов-реакторов. Они представляют собой пустотелые вертикальные аппараты, в нижнюю часть которых предусмотрена подача воздуха или смеси воздуха с кислородом. Пек из нижней части реактора за счет избыточного давления в аппарате по переточным трубам перекачивается в последующие кубы-реакторы или в приемную пековую емкость. Парогазовая смесь из кубов-реакторов проходит отбойные колонны, охлаждается до 80–90 °С в конденсаторах, очищается в абсорбере и поступает на доочистку в установку каталитического дожигания паров полициклических ароматических углеводородов.

Температура жидкого пека в первом кубе-реакторе должна быть не ниже 320 °С, а в последнем — 360 °С. Удельный расход воздуха составляет около 160 м<sup>3</sup>/т (20 °С) смеси. Расход воздуха корректируется в расчете на поддержание кислорода в отработанном воздухе не более 3 % (об.). Избыточное давление в кубах-реакторах не превышает 10 кПа.

**Коксование высокотемпературного пека.** При коксовании пека образуется, % (масс.): пекового кокса — 64–67, смолы — 23–28 и газа — 7–8.

Большой выход летучих продуктов и низкая газопроницаемость пека вызывают его интенсивное вспучивание. Кладка пекококсовых

печей работает в очень жестких условиях: жидкий пек проникает в неплотности кладки и быстро науглероживает огнеупоры. За счет интенсивного снятия тепла при загрузке сырья резко снижается температура стенок камеры коксования. Интенсивная поликонденсация в подсводовом пространстве и у стенок печей ПАУ, образующих пековую смолу, приводит к отложению на стенках и своде большого количества графита. Этому способствует большая усадка коксуемого пека, сопровождающаяся увеличением объема подсводового пространства.

В отличие от обычных коксовых печей, пекококсовые печи обладают рядом конструктивных особенностей и норм эксплуатации. В РФ применяются пекококсовые печи с камерой следующих размеров: длина — 13,12 м; высота — 3 м и ширина — 0,45 м при полном объеме 17 м<sup>3</sup> и полезном объеме 12 м<sup>3</sup>. Стены камеры имеют толщину 170–200 мм и выполнены с дополнительной перевязкой швов. В камеру, с учетом догрузок, загружают 17–19 т пека. Уровень обогрева составляет 0,6–0,8 м.

Кладка печей выполнена с учетом увеличения объема камеры в период эксплуатации. В перекрытии печной камеры имеются отверстия для загрузки жидкого пека, подачи пара и газа на обезграфичивание.

Газосборник располагается по центру батареи, а стояки — по центру печной камеры. Двери печей дополнительно уплотняются огнеупорной глиной, смешанной с угольной шихтой (уплотняющая масса). В блоки для группового обогрева объединяют 5–7 камер. Обычно печи komponуют из четырех блоков, причем если три из них работают, то один находится в резерве или на имеющейся плите ведется перекладка печи. Дымовая труба, борова и газосборник являются общими для всех блоков. Отопительный газ — коксовый. Технология обогрева, контроль температур и гидравлики такие же, как и на обычных коксовых печах.

Температура пекового кокса за 20 мин до выдачи из печей (в конце периода коксования) составляет 950–1 050 °С по оси коксового пирога.оборот печей в среднем 20–22 ч. Серийность выдачи печей обычно 5–2.

Пек загружают в печи непрерывно в течение 5–7 ч. В первый час загружают 5 т пека с последующим сокращением его подачи.

Это расширяет во времени период выделения летучих продуктов, снижая вспучивание и уменьшая нагрузку на кладку. Подача пека по центру камеры обеспечивает более равномерный прогрев коксового пирога по длине печи.

Эксплуатация пекококсовых печей предполагает выполнение ряда операций, связанных с интенсивным образованием графита. Так, с начала загрузки и в течение всего периода коксования в печные камеры подают сухой пар, опуская паровые сопла в двух точках у дверей камер. В конце коксования очищают от отложений стояк, колена, люк и лючки. После выдачи кокса проводится осмотр каждой камеры. Слой графита не должен превышать 100 мм на своде и 20 мм на стенах камеры. После выдачи кокса и установки дверей графит в камере прожигают потоком воздуха через воздушные люки и стояки. Продолжительность такой вентиляции камер не должна превышать 1,5 ч.

Заметные разрушения кладки отмечают уже после 6–8 месяцев эксплуатации печи. Максимальный срок службы пекококсовых печей составляет до 12 лет.

На большинстве заводов используют мокрое тушение кокса. Только на ПАО «Северсталь» имеется установка сухого тушения пекового кокса, оснащенная камерой прокаливания, в которой кокс дополнительно нагревается до 1 250–1 300 °С за счет сгорания специально подаваемого КГ и выделяющихся при прокаливании горючих газов.

**Марки пекового кокса.** Производят пековый кокс трех марок, различающихся по зольности (от 0,25 до 0,5 % (масс.)) и сернистости (от 0,3 до 0,7 % (масс.)). Кокс пековый со знаком качества КПЗ-13К содержит, не более % (масс.): золы — 0,25; общей влаги — 0,25; летучих — 0,8; имеет удельное электросопротивление не более 550 мкОм·м.

Парогазовая смесь, образующаяся при коксовании пека, сначала охлаждается водой в клапанных коробках и газосборнике. После отделения от смолы газ охлаждается в двух холодильниках непосредственного действия. В первом — орошается водой, а во втором — поглотительным маслом. Охлажденный пекококсовый газ передается нагнетателем в газопровод коксового газа.

Характеристика качественного состава пековой смолы и пеко-коксового газа:

— пековая смола: плотность — 1 190–1 220 кг/м<sup>3</sup>; отгон до 360 °С — 4–6 % (масс.); нерастворимых в толуоле — 6–8 % (масс.);

— пекококсый газ: выход — 280 м<sup>3</sup>/т пека; плотность — 0,3 кг/м<sup>3</sup> (20 °С); низшая теплота сгорания — 12,9 МДж/м<sup>3</sup>; состав, % (об.): H<sub>2</sub> — 78,2; CH<sub>4</sub> — 10,7; N<sub>2</sub> — 4,9; CO — 3,0; CO<sub>2</sub> — 1,7; O<sub>2</sub> — 1,1; C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> — 0,4.

В конце 80-х гг. XX в. японской фирмой «Ниппон стил кемикал» на основе пека начато производство более качественного пекового электродного кокса процессом замедленного коксования.

#### **8.6.4. Получение пекового кокса термопрепарированием**

Предварительно КУС подвергают неглубокому фракционированию, затем образующуюся тяжелую фракцию «сырой пек» подогревают в трубчатой печи до 400–500 °С и подают на коксование, где в результате реакций поликонденсации пек превращается в кокс. Процесс сопровождается выделением жидких побочных и газообразных продуктов, которые возвращают в колонну разделения. Закоксовывание пека в трубах при нагревании устраняется путем подачи перегретого пара высокого давления в питающий трубопровод.

При работе с пеком уделяется особое внимание герметизации оборудования, полной механизации всех операций, включая очистку емкостей от пека, пековой смолы и пековых дистиллятов, а также применению защитной одежды и защитных «смазок» для кожи. Это обусловлено содержанием в пек значительного количества канцерогенных ПАУ, способных при длительном воздействии вызывать у работников злокачественные новообразования. К числу таких ПАУ относится 3,4-бензопирен, содержание которого в пек составляет 3–4 % (масс.).

### **8.7. Промышленная безопасность КХП**

КХП относятся к отраслям промышленности, на которых эксплуатируются опасные производственные объекты, получаютс

хранятся, перерабатываются и обращаются токсичные, взрывоопасные и пожароопасные вещества. Вопросы по обеспечению промышленной и экологической безопасности при проектировании, строительстве, ремонте, эксплуатации зданий и сооружений, а также при обращении опасных веществ регламентируются нормативными документами:

- федеральными законами РФ;
- постановлениями Правительства РФ;
- приказами Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору и других ведомств.

Основные нормативные документы по состоянию на 2017 г.:

- федеральный закон от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»;
- приказ Ростехнадзора от 30.12.2013 г. № 656 «Правила безопасности при получении, транспортировании, использовании расплавов черных и цветных металлов и сплавов на основе этих расплавов».

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Фракции каменноугольной смолы и направления их переработки.
2. Извлечение фенолов и оснований из фракций. Химизм и кинетика процесса.
3. Получение нафталина прессованием, дистилляцией и ректификацией.
4. Современные схемы переработки антраценовой фракции.
5. Основные направления использования антрацена, фенантрена и карбазола.
6. Технология переработки каменноугольного пека. Производство высокотемпературного пека.
7. Производство, характеристика, требования к качеству и области применения пекового кокса.

## 9. ОБОБЩЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ КУРСА

### 9.1. Тенденции совершенствования технологии улавливания

В РФ и в Украине, где коксохимические предприятия разрабатывались по близким проектам, хотя и с учетом специфики перерабатываемых углей, наибольшее распространение получила технология улавливания химических продуктов коксования, характеризующаяся следующей последовательностью основных стадий и операций:

- отсос из печей коксования и первичное охлаждение КГ;
- сжатие в нагнетателях и очистка КГ в электрофильтрах (не на всех КХП);
- улавливание аммиака (и пиридиновых оснований) из КГ в сатураторах или абсорберах с получением сульфата аммония;
- конечное охлаждение КГ с поглощением части цианистого водорода;
- улавливание из КГ бензольных углеводородов поглотительным маслом;
- очистка КГ от сероводорода вакуум-карбонатным методом (с получением серной кислоты методом мокрого катализа) либо мышьяково-содовым окислительным методом (только в Украине).

С учетом анализа технологических схем улавливания, применяющихся как в мировой практике, так и в КХП РФ, можно выделить ряд следующих основных недостатков охарактеризованной технологии:

- поглощение сероводорода и частично цианистого водорода не в начале, а на завершающей стадии очистки, которое приводит к накоплению в растворах хлоридов и тиоцианатов, являющихся сильными активаторами коррозии углеродистых и нержавеющей сталей;

- высокий объем образования загрязненных сточных вод;
- необходимость применения КГХ для повторного снижения температуры КГ в связи с ее повышением при улавливании аммиака кислотным способом с 25–35 до 60–65 °С;

- отсутствие очистки КГ от нафталина в «голове» отделения улавливания, что приводит к загрязнению нафталином аппаратуры и потоков жидкостей во всех отделениях КХП, усложняя работу многих участков производства;

- сложность сернокислотной технологии улавливания аммиака, получение удобрений (сульфата аммония) с низкой концентрацией питательных веществ;

- образование трудноутилизируемых кислых смолкок в сульфатном и бензольном отделениях;

- размещение электрофильтров после нагнетателей, снижающее эффективность очистки КГ от смоляного тумана и приводящее к загрязнению и коррозии нагнетателей.

В настоящее время наиболее рациональными считаются технологические схемы улавливания, использующие:

- охлаждение КГ в ПГХ с горизонтальными трубами и с орошением газового пространства водосмоляной эмульсией;

- одноконтурную (через стенку) схему закрытого цикла конечного охлаждения КГ с применением теплообменного аппарата ГАЗ-ВОДА спирального типа;

- конденсацию паров воды и КУС в режиме двухступенчатого охлаждения: сначала в АВОГах, затем — в холодильниках непосредственного действия, что позволяет значительно уменьшить количество аэрозольного нафталина, уносимого из системы, и сократить капитальные затраты;

- очистку КГ в электрофильтрах;

- аммиачную сероцианоочистку, позволяющую использовать собственные ресурсы поглощающего агента и гарантирующие подачу в последующие отделения цеха КГ, свободного от наиболее опасных агрессивных агентов и нафталина;

- улавливание аммиака круговым фосфатным способом с последующим вариантом его утилизации, целесообразным для данного

КХП (сжигание, получение безводного аммиака, товарной аммиачной воды и др.).

Использование такой технологии позволяет сократить капитальные затраты, расход электроэнергии и реагентов, повысить надежность производства, уменьшить коррозию оборудования, значительно упростить управление процессом, снизить вредные выбросы в окружающую среду, существенно сократить объем образования сточных вод и кислотосодержащих отходов.

## **9.2. Основные и перспективные направления использования продуктов переработки каменноугольной смолы**

КУС является уникальным и незаменимым источником ароматических и гетероциклических соединений, которые используются как в виде смесей, так и индивидуальных соединений. Важнейшими особенностями полициклических соединений КУС являются их термическая устойчивость и стабильность к окислению, а также токсичность для микроорганизмов. Это позволяет использовать технические смеси на основе продуктов переработки КУС для изготовления различных защитных покрытий и антисептических масел для защиты древесины.

В последние годы разработаны перспективные технологии углубленной переработки КУС и открыты новые области их применения. Так, современная фармакология насчитывает сотни лекарственных средств, исходным сырьем которых могут быть легкие и тяжелые пиридиновые основания, индол и другие вещества, содержащиеся в КУС. С учетом сравнительно небольших масштабов их потребления экономически оправданными могут стать способы выделения из КУС ряда физиологически активных веществ для создания лекарственных средств вместо химического синтеза.

Основными по объему потребителями продуктов переработки КУС являются предприятия алюминиевой промышленности, использующие пек, а также заводы получения высококачественных сортов технического углерода из дистиллятных фракций КУС. Для



этих потребителей каменноугольная продукция является незаменимым сырьем.

В процессе поиска связующего для огнеупоров с пониженной канцерогенностью создано перспективное каменноугольное связующее нового типа — ВОКС и ВОКСАН. Аббревиатура ВОКС расшифровывается как «водорастворимое огнеупорное каменноугольное связующее». Буква «Н» в слове ВОКСАН означает «нейтрализованное». Канцерогенная безопасность и гидрофильность, в сочетании с высоким коксовым остатком в условиях «теплого удара», создают условия для расширения спектра использования ВОКС и ВОКСАН, например, в качестве связующих различных углеродистых или минеральных смесей, водных растворов импрегната и для других целей.

По данным предварительных испытаний, ВОКС может использоваться в качестве сырья для получения активированных углей и связующего для брикетирования угольных шихт. В свою очередь, при карбонизации ВОКС в определенных условиях образуется пеноуглерод, который в блочном виде может применяться как нетоксичный жаростойкий тепло- и звукоизолирующий материал.

Расширение ассортимента продукции с выделением индивидуальных соединений из КУС значительно повышает рентабельность производства, делает его более гибким и конкурентоспособным. В то же время, как показано в предварительных технико-экономических расчетах и на практике, такой коммерческой гибкостью могут обладать только мощные предприятия, на которых выгодно выделять из КУС компоненты, востребованные промышленностью.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Направления в совершенствовании технологий улавливания химических продуктов коксования.
2. Перспективы углубленной переработки КУС и основные направления использования продуктов ее переработки.

## СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Химическая технология твердых горючих ископаемых : учебник для учащихся вузов / под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. М. : Химия, 1986. 496 с. : ил.
2. Технология коксохимического производства : учебник для вузов / под ред. Г. Д. Харламповича, А. А. Кауфмана. М. : Metallurgy, 1995. 384 с.
3. Справочник коксохимика : в 6 т. / под общ. ред. д. т. н. Е. Т. Ковалева. Т. 3 : Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков : Изд. дом «ИНЖЭК», 2009. 432 с.
4. Павлович О. Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы : учеб. пособие. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 44 с.
5. Коляндр Л. Я. Переработка сырого бензола. Харьков : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1960. 319 с. : ил.
6. Коляндр Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1962. 467 с. : ил.

# СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ\*

## *Основная литература*

*Ахметов С. А.* Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых : учеб. пособие / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. А. Кауфман ; под ред. С. А. Ахметова. СПб. : Недра, 2009. 832 с.

*Белоусова О. А.* Полиазеотропно-полиэвтектические свойства каменноугольной смолы : учеб. пособие / О. А. Белоусова, О. Н. Павлович. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2009. 128 с.

*Гребенюк А. Ф.* Улавливание химических продуктов коксования : учеб. пособие для учащихся вузов, специализирующихся по химической технологии топлива / А. Ф. Гребенюк, В. И. Коробчанский, Г. А. Власов, С. И. Кауфман. Донецк : Вост. изд. дом, 2002. 208 с.

Химическая технология твердых горючих ископаемых : учебник для учащихся вузов / под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. М. : Химия. 1986. 496 с. : ил.

*Коляндра Л. Я.* Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л. Я. Коляндра. Харьков : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1962. 467 с. : ил.

## *Дополнительная литература*

*Мановян А. К.* Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие для вузов / А. К. Мановян. М. : Химия, 2004. 456 с.

*Абросимов А. А.* Экология переработки углеводородных систем / А. А. Абросимов. М. : Химия, 2002. 608 с.

*Каминский Э. Ф.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. М. : Техника, 2001. 384 с.

*Гоголева Т. Я.* Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т. Я. Гоголева, В. И. Шустиков. М. : Металлургия, 1992. 256 с.

*Лазорин С. Н.* Каменноугольная смола (получение и переработка) / С. Н. Лазорин, Е. А. Скрипник. М. : Металлургия, 1985. 118 с.

---

\* Литературные источники приведены в обратном хронологическом порядке издания.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Перечень сокращений.....	4
1. ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ .....	5
1.1. Характеристика твердых природных энергоносителей .....	5
1.2. Особенности термопереработки каменного угля коксованием .....	8
1.2.1. Состав и выход летучих продуктов коксования .....	9
1.2.2. Исходный состав примесей в коксовом газе.....	9
1.3. Основные способы улавливания химических продуктов коксования .....	10
1.4. Производство кокса без улавливания химических продуктов коксования .....	12
2. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА И ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА .....	14
2.1. Назначение и функции машинного отделения.....	14
2.2. Технологическая схема отделения конденсации .....	15
2.3. Описание основных функций отделения конденсации.....	18
2.3.1. Охлаждение КГ в стояках и газосборнике (контактное).....	18
2.3.2. Обеспечение оптимальных условий работы водооборотного цикла газосборника.....	18
2.3.3. Способы и оборудование для охлаждения КГ в ПГХ (через стенку).....	21
2.3.4. Узел разделения воды, смолы и фусов .....	22
2.3.5. Очистка КГ от смолы.....	24
3. ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ АММИАКА И ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ.....	26
3.1. О необходимости очистки КГ от аммиака.....	26
3.2. Производство сульфата аммония .....	27
3.2.1. Спрос на сульфат аммония.....	27
3.2.2. Сатураторный способ получения сульфата аммония .....	28
3.2.3. Бессатураторный способ получения сульфата аммония .....	32
3.3. Выделение из КГ пиридиновых оснований .....	35

3.4. Другие способы улавливания и утилизации аммиака КГ .....	38
3.4.1. Получение фосфатов аммония .....	38
3.4.2. Получение аммиачной воды и безводного аммиака .....	38
3.4.3. Улавливание и сжигание аммиака КГ .....	39
3.5. Выделение аммиака из надсмольной воды .....	44
4. ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА И ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА. УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА .....	48
4.1. Окислительные технологии очистки КГ от сероводорода и цианистого водорода .....	49
4.1.1. Мышьяково-содовая сероочистка .....	50
4.1.2. Хинонная сероочистка .....	51
4.1.3. Окислительная сероочистка с катализатором ДСФК .....	52
4.2. Круговые и комплексные технологии улавливания и очистки КГ от аммиака, сероводорода и цианистого водорода .....	53
4.2.1. Круговой метод вакуум-карбонатной сероочистки КГ .....	53
4.2.2. Круговой метод аммиачной сероочистки КГ .....	55
4.3. Утилизация уловленного сероводорода .....	58
4.3.1. Получение серной кислоты .....	58
4.3.2. Получение серы .....	61
5. КОНЕЧНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА. УЛАВЛИВАНИЕ СЫРОГО БЕНЗОЛА .....	63
5.1. Технологическая схема конечного охлаждения .....	63
5.2. Отделение абсорбции (улавливания) бензольных углеводородов из КГ .....	66
5.2.1. Особенности и схема улавливания бензольных углеводородов .....	66
5.2.2. Десорбция БУ из поглотительного масла в бензольных колоннах .....	71
5.2.3. Регенерация поглотительного масла .....	76
6. ПЕРЕРАБОТКА СЫРОГО БЕНЗОЛА .....	78
6.1. Общие принципы переработки сырого бензола .....	78
6.2. Очистка сырого бензола от серосодержащих и непредельных соединений .....	79
6.2.1. Предварительная ректификация .....	79
6.2.2. Сернокислотная очистка сырого бензола .....	81
6.2.3. Каталитическая гидроочистка сырого бензола .....	85

6.3. Окончательная ректификация БУ .....	89
6.3.1. Окончательная ректификация БТК после сернокислотной очистки .....	89
6.3.2. Окончательная ректификация фракции БТК после гидроочистки .....	92
6.3.3. Основные области применения бензольных углеводородов ..	92
6.4. Переработка тяжелого бензола .....	93
6.4.1. Состав тяжелого бензола .....	93
6.4.2. Получение инден-кумароновых смол .....	94
<b>7. ПОДГОТОВКА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ .....</b>	<b>96</b>
7.1. Состав и свойства каменноугольной смолы .....	96
7.2. Основные направления переработки КУС .....	98
7.3. Подготовка КУС к фракционированию (ректификации) .....	99
7.3.1. Диаграммы жидкость — пар в системах КУС .....	99
7.3.2. Подготовка и требования к качеству КУС для дистилляции ..	105
7.4. Фракционирование КУС .....	107
7.4.1. Известные схемы фракционирования КУС в мировой практике .....	107
7.4.2. Ректификация КУС в одноколонном агрегате .....	107
7.4.3. Известные решения для улучшения качества фракций .....	111
7.4.4. Многоколонное фракционирование КУС (установка Rutgers VFT) .....	111
7.4.5. Фракционирование КУС с отбором широкого дистиллята ..	115
7.4.6. Сравнение основных технологий фракционирования КУС ..	117
<b>8. ПЕРЕРАБОТКА ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ .....</b>	<b>119</b>
8.1. Характеристика, переработка и использование фракций КУС ...	119
8.2. Извлечение фенолов и оснований из фракций КУС .....	120
8.3. Переработка нафталиновой фракции .....	122
8.3.1. Продукция на основе нафталиновой фракции .....	122
8.3.2. Получение прессованного и кристаллического нафталина ..	124
8.3.3. Получение нафталина ректификацией нафталиновой фракции .....	126
8.3.4. Производство очищенного нафталина .....	128
8.4. Переработка и использование антраценовой фракции .....	130
8.5. Переработка и использование легких пиридиновых и хинолиновых оснований .....	133

8.6. Переработка и использование каменноугольного пека .....	135
8.6.1. Характеристика и свойства пека .....	135
8.6.2. Факторы, определяющие качество пека по назначению .....	136
8.6.3. Производство пекового кокса на основе среднетемпературного пека .....	138
8.6.4. Получение пекового кокса термопрепарированием .....	142
8.7. Промышленная безопасность КХП .....	142
9. ОБОБЩЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ КУРСА .....	144
9.1. Тенденции совершенствования технологии улавливания .....	144
9.2. Основные и перспективные направления использования продуктов переработки каменноугольной смолы .....	146
Список библиографических ссылок .....	148
Список рекомендуемой литературы .....	149

Учебное издание

Сабирова Тамара Михайловна

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
УЛАВЛИВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ  
КОКСОВАНИЯ

Учебное пособие

Заведующий редакцией  
Редактор  
Корректор  
Оригинал-макет

*М. А. Овечкина  
С. Г. Галинова  
С. Г. Галинова  
Л. А. Хухаревой*

Подписано в печать 28.06.2018. Формат 70 × 100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,06.  
Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 50 экз. Заказ 128.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28  
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



Для заметок

Для заметок



